Série A - N° 4559
N° d'ORDRE 5406

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude CAULLET

1re THÈSE. - **ETUDES SUR LE (DITHÉNOYL-2) MÉTHANE:**
- ses complexes avec le Nickel et le Cobalt.
- sa réduction électrochimique.

2me THÈSE. - **PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ**

Soutenues le 15 Juin 1965 devant la Commission d'examen

| | | |
|---|---|---|
| MM. | NORMANT | Président |
| | CHARLOT | Examinateurs |
| | LECOMTE | |
| | PASTOUR | Membre invité |

Série A - N° 4559
N° d'ORDRE 5406

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude CAULLET

1re THÈSE. - **ETUDES SUR LE (DITHÉNOYL-2) MÉTHANE:**
- ses complexes avec le Nickel et le Cobalt.
- sa réduction électrochimique.

2me THÈSE. - **PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ**

Soutenues le 15 Juin 1965 devant la Commission d'examen

| | | |
|---|---|---|
| MM. | NORMANT | Président |
| | CHARLOT | Examinateurs |
| | LECOMTE | Examinateurs |
| | PASTOUR | Membre invité |

A Tous Les Miens

A Monsieur le Professeur CHARLOT

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544306_0039

Cette thèse a été préparée sous la direction de Monsieur le Professeur CHARLOT, dans les laboratoires de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, en liaison avec le laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur CHARLOT ainsi qu'à Madame J. BADOZ-LAMBLING pour la confiance qu'ils ont bien voulu me témoigner, leurs encouragements et leurs précieux conseils qui ont permis la réalisation de ce travail.

Je remercie également Monsieur Jean LECOMTE, membre de l'Institut, pour le bienveillant accueil qu'il m'a toujours réservé et les indications précieuses dont il m'a fait bénéficier.

Que Monsieur le Professeur NORMANT, qui a accepté de s'intéresser à mon travail et de participer aux travaux du Jury, et Monsieur le Professeur PASTOUR, Directeur de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, qui a toujours considéré mon entreprise avec la plus grande et la plus agissante sympathie, veuillent bien trouver ici l'expression de ma plus vive gratitude.

Je tiens à remercier enfin Monsieur P. PETITCOLAS, dont j'ai souvent mis à contribution le talent d'organicien, ainsi que mes plus proches collaborateurs, M. J. ARSENE, M. HEBERT, M. et M^me^ DELBOS qui, comme mes collègues de l'I.N.S.C.I.R., ont toujours accepté avec la plus grande gentillesse de m'aider pour la réalisation de ce travail.

(Janvier 1965)

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

- P R O F E S S E U R S -

Doyen... M. ZAMANSKY

| | | |
|---|---|---|
| BRELOT | T | Analyse supérieure |
| PRENANT - | T | Anatomie et Histologie comparée |
| GRASSE | T | Evolution des êtres organisés |
| PREVOST | T | Chimie organique |
| WYART | T | Minéralo & Cristallo |
| TESSIER | T | Zoologie |
| MANGENOT | T | Biologie végé (Orsay) |
| AUGER | T | Physique quantique et relativité |
| MONNIER | T | Physiologie générale |
| PIVETEAU | T | Paléontologie |
| ROCARD | T | Physique ENS |
| CARTAN | T | Marhématiques ENS |
| LAFFITTE | T | Chimie générale |
| N... | T | Géométrie supérieure |
| COULOMB | T | Physique du globe |
| Mle COUSIN | T | Biologie animale SPCN |
| CHRETIEN | T | Chimie minérale |
| BOCQUET | T | Zoologie |
| KASTIER | T | Physique ENS |
| EPHRUSSI | T | Génétique |
| RIVIERE | T | Géologie SPCN & Sédiment (Orsay) |
| GAUTHERET | T | Biologie végétale PCB |
| LUCAS R. | T | Recherches physiques |
| THOMAS A. | T | Biologie cellulaire |
| ARNULF | T | Optique appliquée |
| MORAND | T | Physique enseignement |
| SOLEILLET | T | Physique PCB |
| FORTIER | T | Mécanique exp des fluides |
| DRACH | T | Zoologie |
| QUENEY | T | Météo & Dynamique atmos |
| GALLIEN | T | Embryologie |
| EICHORN | T | Botanique |
| DE CUGNAC | T | Biologie végétale SPCN |
| Mle CAUCHOIS | T | Chimie Physique |
| THELLIER | T | Physique du globe |
| L'HERITIER | T | Biologie générale Orsay |
| GRIVET | T | Radioélectricité Orsay |
| PONCIN | T | Mécanique Générale |
| DU BREIL | T | Arth & Théorie des nombres |
| QUELET | T | Chimie Organique |
| CAGNIARD | T | Géophysique appliquée |
| CHAMPETIER | T | Chimie macromoléculaire |
| CUVILLIER | T | Micropaléontologie |
| JUNG | T | Géologie |
| TRILLAT | T | Microscopie et diffrac-élec |
| WIEMANN | T | Chimie Organ & structu |
| JACQUINOT | T | Spectrocospie & Physique céleste (Orsay) |
| VASSY | T | Physique de l'atmosphère |
| DESTOUCHES | T | Théorie physique |
| AMIEL | T | Chimie Générale |
| HOCART | T | Minéral & Cristal |
| J.P. MATHIEU | T | Physique optique |
| COUTEAUX | T | Cytologie |
| MAY | T | Zoologie |
| CHOQUET | T | Théorie des fonctions et Topologie |
| FELDMANN | T | Biologie végétale marine |
| GUINIER | T | Physique des solides (Orsay) |
| JOST | T | Physiologie comparée |
| FORTET | T | Calcul des probabilités & Physiques mathématique: |
| SCHWARTZ | T | Calcul dif & Intégral |
| CHOUARD | T | Physiologie végétale |
| MALAVARD | T | Aviation (technique aéro |
| NORMANT | T | Synthèse organique |
| BENARD | T | Chimie minérale |
| BUVAT | T | Botanique ENS |
| DUGUE | T | Statistique mathématique: |
| SOULAIRAC | T | Psychophysiologie |
| ULRICH | T | Physiologie végé appli |
| MARECHAL | T | Optique Théo & appli |
| KIRMANN | T | Théories chimiques |
| CHADEFAUD | T | Botanique |
| Mle LE BRETON | T | Physio de la nutrition |
| LELONG | T | Appli de l'ana à la géom |
| DEVILLERS | T | Anatomie & Histo compa |
| EHRESMANN | T | Topologie algébrique |
| FRANCON | T | Physique SPCN |
| GLANGEAUD | T | Géogra phys & Géol |
| DODEMENT | T | Mathématiques MGP |
| PISOT | T | Technique math de la phy: |
| ROCH | T | Géologie |
| SCHATZMANN | T | Astrophysique |
| TERMIER | T | Géologie générale |
| ZAMANSKY | T | Mathématiques générales |
| LENNUIER | T | Physique MGP |
| RIZET | T | Génétique Orsay |
| ROUTHIER | T | Géologie appliquée |
| Mme TONNELAT | T | Physique théorique |
| DIXMIER | T | Mathématiques MPC |

SOUCHAY T Chimie générale
AIGRAIN T Eléctrotechn géné
BRUSSET T Chimie systématique
M. LEVY T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme CHAIX T Chimie biologique
Mme HUREL PY T Biologie végétale PCB
PANNETIER T Chimie Générale
BRUN T Mécanique des fluides I
LEDERER T Chimie biologique (Orsay)
Mme DUBREIL T Mathématiques (agréga)
Mme LELONG T Math II ENS
BELLAIR T Géologie SPCN
COTTE T Physique électricité
DUBOIS J.E. T Chimie organique
LAMOTTE T Zoologie ENS
MICHEL A. T Chimie minérale(Orsay)
OLMER T Energétique générale
ROUAULT T Electricité (Orsay)
GAUTHIER T Mécanique appliquée
BARCHEWITZ T Chimie Physique
BROSSEL T Physique atomique
BUSER T Physiologie comparée
CAMUS T Physio végé
CASTAING T Physique II thermo (Orsay)
CURIEN T Minéralo & Cristal
MOYSE T Physio végé (Orsay)
Mme CHARNIAUX-COTTON T Evolution des êtres organisés
POSSOMPES T Zoologie
PULMANN T Chimie Quantique
TEILLAC T Physique nuc & radioactivité ( Orsay)
TONNELAT T Bio physico chim (Orsay)
VILLE T Econométrie
WILLEMART T Chimie PCB
DODE T Chimie (Orsay)
FREYMANN T Recherches physiques
GUINOCHET T Biolo végé SPCN (Orsay)
ROLLET T Chimie minérale
Mle JOSIEN T Chimie SPCN
CHEVALLEY T Géométrie algébrique & Théorie des groupes
ARNOULT T Electronique (Orsay)
CHAPELLE T Physique I (Orsay)
DELANGE T Mathématiques I (Orsay)
DENY T Mathé géné (Orsay)
GERMAIN T Mécanique théorique des fluides
LUCAS T Géologie
ALLARD T Chimie Physique
BERTHELOT T Physique des particules fondamentales (Orsay)
BRICARD T Météor & Physique de l'at-

Mme. ALBE FESSARD T. Psycho physio
FRIEDEL T.Physique des solides (Orsay)
M. JULIA T Etudes des moléculaires complexes
LENDER T Biologie animale SPCN (Orsay)
MAGAT T Physico chimie des radio éléments
Mle QUINTIN T Electrochimie
MONOD T Chimie du métabolisme
BENOIT T Physico animale (Orsay)
DE POSSEL T Analyse numérique
CHARLOT T Chimie analytique
LEMEE T Ecologie végétale (Orsay)
GUERIN T Chimie MPC (Orsay)
CHATELET T Chimie PCB
JEAN T Physio nucléaire (Orsay)
MATTLER T Physique SPCN
BERGERARD T Zoologie (Orsay)
BERTEIN T Electronique (Orsay)
BOUISSIERES T Radiochimie
Mme COUTURE T Thermo et méca physique
ELLEMBERGER T Géologie des grandes régions du globe (Orsay)
FRANC T Biologie animale PCB
SCHNELL Botanique tropicale
STLKOWSKI T Physiologie végétale
ACHER T Chimie biologique
BAUDOIN T Biologie animale PCB
BEAUMONT Biologie animale SPCN
BLAMONT Géophysique ionosphère
BOUREAU T Botanique
CURIE D. Physique MGP
DURAND DELGA T Géologie
FREON T Chimie organique (Orsay)
HELLER T Physiologie végétale
TORTRAT T Calcul des probabilités
CAILLEUX T Géologie SPCN
MAGNAN Physique électricité
DAUDEL T Mécanique ondulatoire appli. à la chimie théo & à la phy. nucléaire
Mle FOURCROY Biologie végétale SPCN
Mme CHOQUET BRUHAT Mécanique analytique & méca célewte
Mle VEIL T Physiologie générale
LWOFF T Microbiologie
SIESTRUNCK T Méca phys & expérimentale
LACOMBE T Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
BROCHARD T Physique PCB (Orsay)
CABANNES T Mécanique générale

| | | | |
|---|---|---|---|
| LESIEUR | T. Math I (Orsay) | LEHMANN | T Phys exp des hautes énergies |
| MAZET | T Méca géné (Orsay) | | |
| CAIRE | Géogra Physique & géo dynami | NATAF | T Physique nucléaire & radioactivité (Orsay) |
| COMOLET | Méca des fluides | ECHALIER | Biologie animale PCB |
| CORABOEUF | T Physio animale (Orsay) | BARRAUD | Physiolo cellulaire |
| DELLOUE | T Physique de l'exosphère | LIORET | Physiologie végé (Orsay) |
| GORENFLOT | Botanique II (Orsay) | DARS | Géologie structurale & Géolo appli |
| HOUILLON | Biologie animale PCB | | |
| JULLIEN J. | Chimie SPCN (Orsay) | CAMEFORT | T Botanique (agrégation) |
| MALGRANGE | T Technique mathé de la phys ors | VICHNIEWSKY | T Mécanique industrielle |
| | | BLAQUIERE | Electronique (Orsay) |
| OLIVIER | Antropologie | ARNOUS | T Physique théorique |
| NOZERAN | T BotaniqueII (Orsay) | TATIBOUET | Chimie (CSU Orléans) |
| BLANC-LAPIERRE | T Physique ENS (Orsay) | | T Math propé (Orsay) |
| CHEVAUGEON | T Botanique (Orsay) | GAUDEMAR | Chimie propé |
| KAHANE | T Mathématiques (Orsay) | PEREZ Y JORBA | Physique Exp des hautes énergies (Orsay) |
| SAMUEL | T Math ENS féminines | | |
| KOURGANOFF | T Astronomie (Orsay) | DAVID | T Chimie (agrégationOrsay) |
| THIRY | T Méca céleste | BROUSSE | T Mécanique théorique |
| ABELES | Physique SPCN | ROSCH | T Astronomie |
| AMAT | T Physique PCB | GUY | T Physique expérimentale |
| AUBOIN | T Géologie | LAZARD | Math MPC |
| Mme BENOIT-GUEUTAL | T Physique nucléaire & radioactivité (Orsay) | MOREL Pierre | Physique MPC |
| | | ARSAC | Programmation |
| BOUGIS | Biologie marine Villefranche-S/-Mer | LEFEBVRE | Chimie MPC |
| | | CHAPEVILLE | Biochimie |
| BRUHAT | T Math MPC | BENOIT | Physique CPEM |
| BRUNN | T Géologie histor.(Orsay) | RIO | Chimie CPEM |
| CHABBAL | T Physique MGP (Orsay) | JAUZEIN | Géologie ENS |
| DEHEUVELS | T Math propé | PREVOST Geor | BV CPEM |
| D'ESPAGNAT | T Physique théorique(Orsay) | FAVARD P. | BA CPEM |
| FURON | T Géologie SPCN | VILKAS | Chimie CPEM |
| Mme GANS | T Génétique | Mle FICINI | Chimie CPEM |
| GENEVES | Biologie végétale PCB | LEQUEUX | Astronomie |
| GUILBERT | Physique CUS Orléans | COHEN TANNOUDJI | Physique MPC |
| HUPE | T Pétrographie | TAVERNIER | Physique MPC |
| HOLLANDE | T Biolo Géné | Mme ROIZEN | Physique MPC |
| LIONS | T Analyse numérique | DURAND M. | BA SPCN |
| HAITTE | T Chimie PCB | PASCAUD | Physiologie |
| MEYER | Physique propé | Mme PETIT | BA CPEN |
| NICOLAS | Géologie appliquée | BROUSSE | Géologie (Orsay) |
| PANICEL | Biologie générale | CAGNIAC | Physique agrégation(Ors. |
| RAVIER | Pétrographie | LEBERRE | Zoologie (Orsay) |
| ROSEAU | T Méca théorique des fluides | SCHEFFER | Microbiologie (Orsay) |
| ROUBINE | Electronique | de GENNES | Physique des solides (Orsay) |
| SILBER | T Chimie PCB | RIOU | Phys nuclé exp (Orsay) |
| UEBERSFELD | T Electronique | CLAUSER | Chimie biolo (Orsay) |
| YVON | T Théories physiques | CHEVALLIER | Physio animale (Orsay) |
| HERVE | T Mathématiques | JANCOVICI | Physique atomique(Orsay) |
| NERON | T Math MPC (Orsay) | FALK-VAIRANT | Physique nucléaire(Ors.) |
| Mme PECKER WIMEL | T Astrophysique | FETIZON | Chimie propé (Orsay) |
| BALKANSKY | Physique MPC | CERF | Mathématiques (Orsay) |
| LE CORRE | T Electricité | | |
| DELCROIX | T Physique Théor (Orsay) | | |
| GOURDIN | Physique Théor (Orsay) des hautes énergies | | |

# INTRODUCTION

L'utilisation des réactions de formation de complexes de la thénoyl-trifluoroacétone (TTA) pour la séparation ou le dosage d'ions métalliques nous a fait songer à envisager les réactions du même type à partir d'une β-dicétone symétrique, le (dithénoyl-2) méthane.

Le (dithénoyl-2) méthane (DTM), comme toutes les β-dicétones, forme facilement des complexes avec de nombreux ions métalliques parmi lesquels nous avons envisagé $Ni^{2+}$ et $Co^{2+}$.

Nous avons choisi comme solvant le mélange eau-tetrahydrofuranne, qui permet une solubilité satisfaisante du (dithénoyl-2) méthane, tout en conservant une constante diélectrique de solvant dissociant.

Après avoir tenté sans succès de déterminer par polarographie les constantes de dissociation des complexes $Ni(DTM)_2$ et $Co(DTM)_2$, nous avons utilisé la spectrophotométrie dans l'ultraviolet qui nous a permis de déterminer ces constantes.

Les réactions de formation des complexes étudiés ont été analysées par potentiométrie, ce qui nous a permis de déterminer les produits de solubilité de ces complexes dans le milieu choisi.

Les deux complexes ont été isolés et analysés, et leurs formules confirmées par thermogravimétrie et spectrophotométrie infrarouge.

Par ailleurs, l'étude bibliographique relative à la polarographie de certaines β-dicétones nous ayant montré l'intérêt des réactions mises en jeu au cours de leur réduction sur cathode de mercure, nous avons entrepris une étude systématique de ces réactions dans le cas de DTM, avec préparation électrochimique et caractérisation des produits de réduction.

Enfin, une étude spectrophotométrique dans l'infrarouge nous a conduit à analyser les spectres du (dithénoyl-2) méthane, de ses complexes et de ses produits de réduction.

Notre travail comportera donc, après étude du solvant choisi, trois grandes parties :

I : Etude des complexes Ni-DTM et Co-DTM

II : Etude de la réduction électrochimique de DTM sur cathode de mercure

III : Spectrophotométrie infrarouge.

Une annexe expérimentale rassemble les détails risquant d'alourdir l'exposé principal.

*PREMIÈRE PARTIE*

# ETUDE DES COMPLEXES FORMÉS PAR LE (DITHÉNOYL-2) MÉTHANE AVEC LES IONS $Co^{2+}$ ET $Ni^{2+}$ DANS UN MÉLANGE EAU-TÉTRAHYDROFURANNE

*Plan*

I. Réactions de formation de complexes et acidité du (dithénoyl-2) méthane dans les mélanges eau-THF

II. Polarographie

III. Spectrophotométrie

IV. Potentiométrie

V. Préparation et analyse des complexes.

*CHAPITRE I*

# RÉACTIONS DE FORMATION DE COMPLEXES ET ACIDITÉ DANS LES MÉLANGES EAU-TÉTRAHYDROFURANNE

## I. 1 - *GÉNÉRALITÉS*

Le (dithénoyl-2) méthane étant insoluble dans l'eau, nous avons été amenés à choisir un solvant qui permette à la fois une bonne solubilité de DTM et une dissociation ionique suffisante des sels minéraux employés.

Le pouvoir dissociant d'un solvant est lié à sa constante diélectrique. En effet, si l'on considère un composé purement ionique (paire d'ions) $A^+B^-$ dissous dans un milieu de constante diélectrique $\varepsilon$, l'énergie de liaison entre $A^+$ et $B^-$ est une fonction décroissante de $\varepsilon$, la séparation des deux ions est d'autant plus facile que $\varepsilon$ est plus grand ; par suite, la constante de dissociation ionique

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[A^+B^-]}$$

relative à l'équilibre $A^+B^- \rightleftarrows A^+ + B$, est une fonction croissante de $\varepsilon$. Denison, Ramsey et Gilkerson [1] ont établi une relation, vérifiée approximativement dans un grand nombre de cas, qui permet de calculer K en fonction de $\varepsilon$ pour une paire d'ions.

$$pK = pK_o + \frac{0{,}43\ Ne^2}{RT} \frac{z_1 z_2}{r_1 + r_2} \frac{1}{\varepsilon},$$

où $z_1 z_2$ sont les valeurs absolues des charges respectives des deux ions ; $r_1 + r_2$ leur distance minimum d'approche ; e, la charge de l'électron ; R, la constante des gaz parfaits ; T, la température absolue et $pK_o$, une constante le plus souvent négligeable.

En réalité, la liaison entre A et B est rarement purement électrostatique, et la valeur mesurée de K est en général inférieure à la

valeur prévue par la formule précédente ; on considère alors le composé AB comme un complexe entre A et B, dû à une liaison partiellement covalente que la solvatation transforme plus ou moins en liaison ionique (solvolyse).

Les solvants usuels se classent en première approximation en trois catégories :

— *les solvants peu dissociants,* dont la constante diélectrique est inférieure à 10 environ, et dans lesquels la fraction dissociée en ions d'un composé dissous peut être négligée.

— *les solvants dissociants,* dont la constante diélectrique est supérieure à 40 environ, dans lesquels la dissociation ionique est pratiquement totale et qui permettent pour les calculs les mêmes approximations que dans le cas des solutions aqueuses.

— Enfin, les solvants dont la constante diélectrique est comprise entre 10 et 40 et dans lesquels la dissociation ionique n'est que partielle, sans être négligeable.

Le tetrahydrofuranne (THF) est un excellent solvant miscible à l'eau et susceptible d'être obtenu pur (annexe expérimentale page 115).

L'étude des variations de la constante diélectrique des mélanges eau-THF en fonction de leur teneur en THF nous montre [2] que tout mélange à moins de 50 % de THF peut être considéré comme un solvant dissociant.

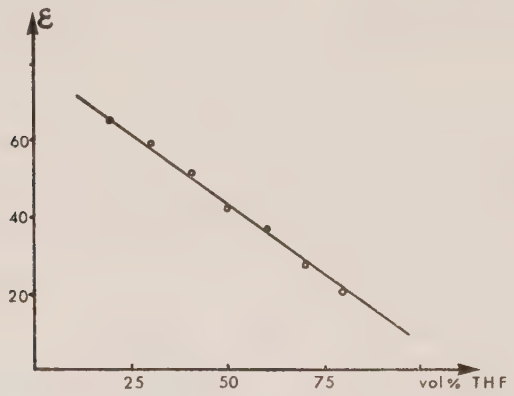
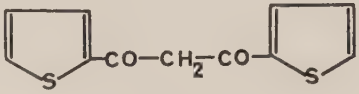


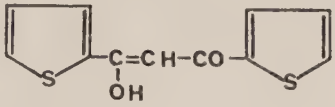

Figure 1. - *Constantes diélectriques des mélanges eau-THF.*

Nous avons choisi une teneur de 30 % en THF pour l'ensemble de notre étude ($\varepsilon \sim 60$), avec possibilité d'appliquer dans ce milieu les mêmes modes de raisonnement et de calcul qu'en solution aqueuse.

## I. 2 - *RÉACTIONS DE FORMATION DE COMPLEXES ET ACIDITÉ*

Le (dithénoyl-2) méthane, comme toutes les β-dicétones, peut exister sous deux formes :

forme cétonique :  (DTM)

forme énolique :  (HR),

dissociable en ion énolate $R^-$ et $H^+$.

En solution, l'existence possible de chacune de ces formes se traduit par les équilibres :

$$(1)\ DTM \rightleftarrows HR$$
$$(2)\ HR \rightleftarrows R^- + H^+,$$

qui sont caractérisés, à une température donnée, par les constantes :

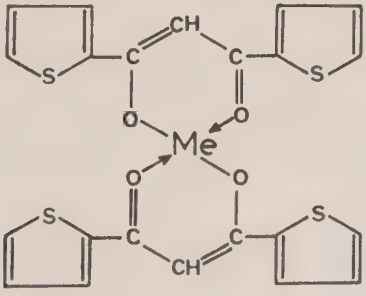
$$K = \frac{[HR]}{[DTM]} \quad \text{et} \quad k = \frac{[R^-]\,[H^+]}{[HR]}$$

La concentration globale $C_d$ de dicétone introduite étant initialement connue, la grandeur accessible à la mesure est la constante apparente d'acidité du (dithénoyl-2) méthane :

$$k_a = \frac{[H^+]\,[R^-]}{[HR] + [DTM]} \quad \text{où} \quad [HR] + [DTM] = [HR]\,(1 + \frac{1}{K})$$

représente la totalité de la dicétone non dissociée libre dans la solution.

En présence d'ions métalliques bivalents tels que $Ni^{2+}$ ou $Co^{2+}$, deux ions énolates réagissent sur un ion métallique pour former un complexe chelaté du type :



dont la stabilité s'explique par les deux structures à 6 côtés dans lesquelles se trouve engagé le métal. Les doubles liaisons et les liaisons semi-polaires indiquées sur la formule sont purement formelles, car il s'agit en réalité d'une structure résonnante dans laquelle tous les atomes d'oxygène ont des rôles équivalents (Cf. Chap. III).

Nous pouvons donc représenter la réaction de formation des complexes en solution par :

$$(3)\ 2\,R^- + Me^{2+} \rightleftarrows MeR_2,$$

la constante de dissociation du complexe s'exprimant par

$$K_D = \frac{[Me^{2+}]\,[R^{-2}]}{[MeR_2]}$$

En résumé, nous voyons que la formation du complexe dépendra de la concentration de $H^+$ dans la solution, d'où la nécessité de préciser la définition du pH et ses possibilités de mesure dans un mélange eau-THF.

Notons enfin que la mesure de la constante d'énolisation K nous permettra de calculer la constante d'acidité vraie k à partir de la constante apparente mesurée $k_a$ :

$$[DTM] = \frac{[HR]}{K}, \text{ d'où}$$

$$[HR] + [DTM] = [HR]\ (1 + \frac{1}{K}) \text{ et}$$

$$k_a = \frac{[H^+]\,[R^-]}{[HR] + DTM} = \frac{[H^+]\,[R^-]}{[HR]\,(1 + \frac{1}{K})}$$

$$\text{soit } k = k_a\,(1 + \frac{1}{K})$$

## I. 3 - *DÉFINITION DU pH DANS UN MÉLANGE EAU-THF*

La définition classique du pH = — log [$H^+$ solvaté] reste valable dans le mélange eau-THF que nous considérons. Nous avons décomposé le problème de la mesure et de la définition du pH en deux parties :

### I. 3 - 1) *Indication de l'électrode de verre dans un mélange eau-THF à 25° C*

Nous avons réalisé plusieurs séries de mesures de différence de potentiel entre une électrode de verre et une électrode de référence au calomel saturée plongeant dans des solutions d'acide perchlorique $10^{-1}$, $10^{-2}$, $10^{-3}$ M, de force ionique $\mu = 1$ constante ($NaClO_4$) et contenant entre 0 et 60 % en volumes de THF, le tarage du pHmètre étant réalisé avec les solutions de concentration $10^{-1}$ M.

Les résultats de ces mesures, consignés dans le tableau ci-dessous, montrent que l'indication du système d'électrodes choisi reste significative de la concentration des ions $H^+$ jusqu'à 60 % de THF.

| $HClO_4$ | lecture du pH mètre à 25° C | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 0 % THF | 10 % THF | 30 % THF | 60 % THF |
| $10^{-1}$ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| $10^{-2}$ | 1,95 | 1,95 | 2,03 | 1,97 |
| $10^{-3}$ | 2,98 | 2,92 | 2,95 | 2,93 |

I. 3 - 2) Ensuite, nous avons étudié l'influence de la nature du solvant sur le pH mesuré dans différents mélanges tampons usuels afin de préciser leur possibilité d'emploi pour l'étude ultérieure.

Nous avons tracé les courbes de neutralisation par la soude, à 25° C, de chacun des acides $NH_4^+$, $PyH^+$, $HCH_3COO$ et $HBO_2$ $10^{-1}$ M en présence de perchlorate de sodium M, et dans des solvants de teneurs croissantes en THF, après avoir chaque fois taré le pH mètre avec une solution d'acide perchlorique placée dans le même milieu. Chacune des courbes de neutralisation nous permet de mesurer la constante de dissociation de l'un des acides dans des conditions données ; en effet, pour un acide HB,

$$k_a = \frac{[H^+]\,[B^-]}{[HB]}$$ et, au point de demi-neutralisation, $pH = pk_a$.

Les résultats, rassemblés dans le tableau ci-dessous, sont résumés figure 2.

| Acide | pH indiqué à la demi-neutralisation | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 0 % THF | 10 % THF | 30 % THF | 60 % THF |
| $NH_4^+$ | 9,18 | 9,15 | 9,17 | 9,14 |
| $PyH^+$ | 5,10 | 5,00 | 4,95 | 4,90 |
| $HBO_2$ | 8,80 | 9,10 | 9,85 | 10,65 |
| $HCH_3COO$ | 4,70 | 5,00 | 5,40 | 6,20 |

Dans cette étude, il nous est permis de vérifier que pour les acides chargés positivement, le $pK_a$ est sensiblement indépendant de la constante diélectrique du solvant alors que le $pK_a$ des acides non chargés augmente quand cette constante diminue [3], sans suivre toutefois la loi en $\frac{1}{\varepsilon}$ attendue d'après la formule de Denison, Ramsey et Gilkerson.

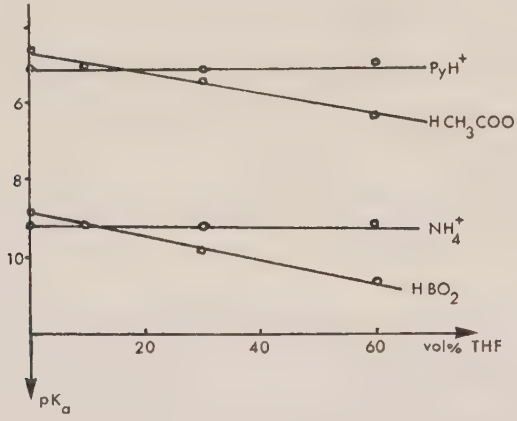



Figure 2. - *Variation des $pK_a$ de différents couples acide-base en fonction de la teneur en THF du solvant.*

Ce résultat semble normal si l'on remarque que dans un acide chargé positivement, du type $HB^+$, il n'y a pas attraction électrostatique entre les particules $H^+$ et B solvatées, donc la constante diélectrique du solvant est sans influence, alors que dans le cas d'un acide HB, l'attraction électrostatique entre $H^+$ et $B^-$ augmente quand la constante diélectrique du solvant diminue, et $pK_a$ croît avec $\varepsilon$.

En conclusion, les tampons $NH_3$ — $NH_4^+$ et Py — $PyH^+$ ont des pH qui ne sont pas affectés par 30 % de THF et nous pourrons les utiliser pour le tarage de l'électrode de verre dans un mélange eau-THF, après avoir mesuré leur pH en solution aqueuse.

Dans la suite de notre travail, nous considérerons donc comme pH = — log [$H^+$ solvaté] dans les solutions à 30 % de THF, l'indication d'un pH-mètre obtenue dans les conditions suivantes :

— Tarage de l'appareil sur un tampon-étalon en solution aqueuse.

— réalisation d'un tampon ammoniaque-ammonium ou pyridine-pyridinium. La mesure de son pH après dilution par 30 % d'eau en milieu $NaClO_4$ M nous donne une valeur A.

| Composition des tampons | pH mesurés à 25° C | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| %THF : | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
| 1 : 100 ml NaCl 0,5 M + 20 ml HCl 0,5 M | 1,12 | 1,28 | 1,38 | 1,54 | 1,65 | 1,60 | 1,69 | 2,25 |
| 2 : 100 ml NaCl 0,5 M + 3 ml HCl 0,5 M | 1,87 | 2,66 | 2,74 | 2,99 | 3,13 | 3,09 | 3,92 | 3,92 |
| 3 : 100 ml $HCH_3COO$ 0,5 M + 2,5 ml $NaCH_3COO$ 0,5 M | 3,02 | 3,32 | 3,58 | 3,64 | 4,24 | 4,32 | 5,12 | 5,56 |
| 4 : 100 ml » » + 25 ml » » | 3,95 | 4,26 | 4,51 | 4,75 | 5,10 | 5,24 | 5,62 | 5,50 |
| 5 : 40 ml » » + 100 ml » » | 4,98 | 5,25 | 5,50 | 5,83 | 6,10 | 6,36 | 6,74 | 7,05 |
| 6 : 4 ml » » + 100 ml » » | 5,94 | 6,23 | 6,55 | 6,83 | 7,36 | 7,33 | 8,26 | 8,35 |
| 7 : 100 ml $HBO_2$ 0,5 M + 8,5 ml NaOH 0,5 M | 7,17 | 8,05 | 8,33 | 8,52 | 8,68 | 8,80 | 9,02 | 8,60 |
| 8 : 100 ml $HBO_2$ 0,5 M + 21,5 ml NaOH 0,5 M | 8,16 | 8,56 | 8,96 | 9,10 | 8,96 | 8,83 | 9,53 | 9,58 |
| 9 : 100 ml $HBO_2$ 0,5 M + 45 ml NaOH 0,5 M | 9,18 | 9,18 | 9,46 | 9,54 | 9,85 | 9,83 | 9,85 | 10,16 |
| 10 : 100 ml $HBO_2$ 0,5 M + 80 ml NaOH 0,5 M | 10,05 | 9,90 | 10,09 | 10,19 | 10,26 | 10,73 | 10,51 | 10,65 |
| 11 : 57 ml $HBO_2$ 0,5 M + 100 ml NaOH 0,5 M | 11,63 | 11,17 | 11,20 | 11,15 | 11,18 | 11,14 | 10,78 | 10,85 |
| 12 : 20 ml $HBO_2$ 0,5 M + 100 ml NaOH 0,5 M | 11,79 | | 11,14 | 11,28 | 11,13 | 11,26 | 10,88 | 10,92 |

— dilution du tampon précédent par 30 % de THF en présence de $NaClO_4$ M, et action sur le tarage jusqu'à obtenir la lecture A.

— mesure du pH inconnu d'une solution tamponnée par un système acide-base quelconque, à 30 % de THF et contenant $NaClO_4$ M.

Les mélanges acide-base que nous avons utilisés pour stabiliser le pH des solutions de (dithénoyl-2) méthane sont indiqués dans le tableau (page 21). La concentration de ces tampons a toujours été de 20 % en volume dans des solutions molaires en perchlorate de sodium et $10^{-3}$ M en DTM pour les solutions contenant du THF.

Nous résumons dans le même tableau les valeurs des pH mesurés pour différentes teneurs en THF. Il est à noter que certains des mélanges utilisés ont un effet tampon médiocre prévisible (disproportion entre les concentrations en acide et en base), mais suffisant pour notre étude.

Les essais de reproductibilité des mesures de pH sur des solutions indépendantes nous permettent d'admettre une erreur inférieure à ± 0,05 unité de pH sur chacune d'elles.

## I. 4 - *DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE APPARENTE D'ACIDITÉ DU (DITHÉNOYL-2) MÉTHANE DANS UNE SOLUTION A 30 % DE THF A 25° C.*

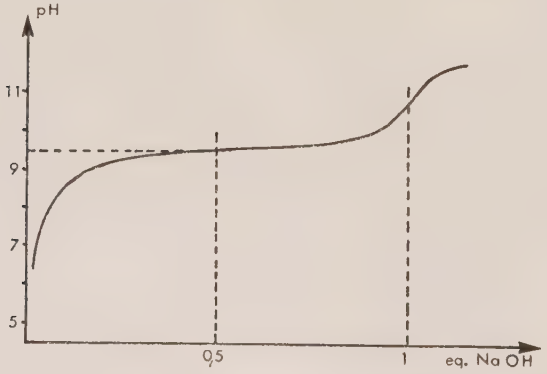



Figure 3. - *Neutralisation par la soude d'une solution de DTM à 30 % de THF contenant $NaClO_4$ M.*

Utilisant le fait que $pk_a$ = pH au point de demi-neutralisation, le tracé de courbes de neutralisation par la soude de solutions $10^{-2}$ M en DTM nous permet d'adopter comme valeur moyenne pour dix essais :

$$pk_a = -\log k_a = 9,5$$

dans un milieu à 30 % THF et M en $NaClO_4$ (fig. 3). Le tracé de la courbe est reproductible (potentiographe Metrohm) en utilisant une faible vitesse d'introduction de la soude environ N/2 de telle sorte que le système d'électrodes utilisé (électrode combinée verre-calomel) soit à chaque instant en équilibre avec la solution.

Il est à noter que l'addition de soude se traduit par un changement de coloration de la solution étudiée, qui vire progressivement du jaune clair vers une teinte plus foncée, stable lorsque le point équivalent est dépassé.

### I. 5 - *DÉTERMINATION DU TAUX D'ENOLISATION DANS UNE SOLUTION DE (DITHÉNOYL-2) MÉTHANE A 30 % DE THF A 25° C.*

Nous avons utilisé la méthode au brome de K.H. Meyer [4] adaptée par Reid et Calvin [5] à des mesures de cinétique.

D'après les équilibres dans lesquels peut intervenir le (dithénoyl-2) méthane, il est évident à priori que la teneur en forme énolisée HR ou $R^-$ dépend du pH :

$$DTM \rightleftarrows HR \quad (K)$$
$$HR \rightleftarrows R^- + H^+ \quad (k)$$

Nous nous sommes heurtés à quelques difficultés dans l'application de la méthode au brome ; en effet, nous avons remarqué que l'empois d'amidon est inutilisable comme indicateur dans le dosage iode-thiosulfate en présence de THF. D'autre part, la solution de DTM est jaune, ce qui empêche d'observer un virage net lors de ce même dosage sans indicateur. Nous avons donc été amenés à doser l'iode par le thiosulfate en utilisant la potentiométrie à courant imposé (3 $\mu$A) entre deux électrodes de platine comme moyen de détecter le point équivalent.

Le mode opératoire est décrit en annexe page 121. Les résultats obtenus après des temps de contact croissants entre le brome et la solution de DTM, extrapolés à t = O, sont rassemblés dans le tableau ci-dessous ($\theta = 25°$ C)

| pH : | 2,25 | 3,87 | 6,78 | 8,56 | 9,14 | 9,46 | 11,85 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % énol (moyenne de 5 mesures) | 62 | 58 | 64 | 70 | 74 | 100 | 103 |

La traduction graphique de ces résultats (fig. 4) montre une variation brusque de la teneur en forme énolique pour un pH de la solution voisin du $pk_a$ mesuré précédemment. Ce résultat était prévisible car pour $pH > pk_a$, la dicétone est intégralement sous forme $R^-$, donc énolisée.

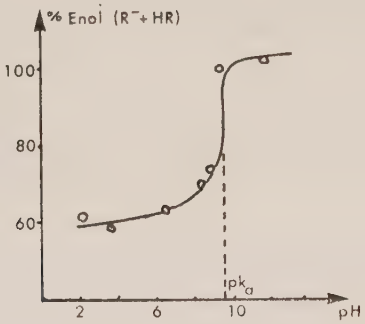



Fig. 4. - *Variation de la teneur en énol de DTM en fonction du pH.*

Les mesures du taux d'énol nous permettent d'estimer la valeur de K à 20° C. En effet, en considérant les trois premières mesures, effectuées pour des pH tels que $[R^-]$ soit négligeable, nous obtenons une valeur sensiblement constante de la teneur en énol, c'est-à-dire HR dans ces conditions. Nous avons donc

$$K = \frac{[HR]}{[DTM]} = \frac{62}{38} = 1{,}6.$$

La valeur de K ne dépend que de la température, nous devons donc la retrouver lorsque les trois espèces HR, DTM et $R^-$ sont en présence, soit, par exemple, pour $7 < pH < 9$. Nous avons alors :

$$k_a = 10^{-9,5} = \frac{[H^+]\,[R^-]}{[HR] + [DTM]}, \text{ d'où}$$

$$[R^-] = \frac{10^{-9,5\,+\,pH}}{1 + 10^{-9,5\,+\,pH}} = f(pH) \text{ en supposant } [R^-]+[HR]+[DTM]=1.$$

D'autre part : $[HR] = K\,[DTM]$ avec $[HR] + [DTM] = 1 - [R^-]$

d'où : $[DTM]\ (1 + K) = 1 - [R^-] = 1 - f(pH)$

Les valeurs de [DTM] tirées du graphique (fig. 4) étant portées en abscisses et $1 - f(pH)$ en ordonnées, nous obtenons (fig. 5) sensiblement une droite passant par l'origine dont la pente est égale à

$3 = 1 + K$. Cette méthode, qui nous semble plus sûre, nous donne à 25° C :

$$K = 2$$

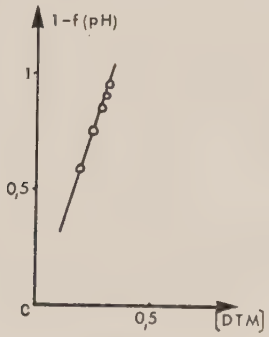



Fig. 5.

La constante vraie d'acidité du couple $HR/R^-$ vaut donc à 25° C :

$$k = k_a \left(1 + \frac{1}{K}\right)$$

$$k = 10^{-9,5} \left(1 + \frac{1}{2}\right) \text{ soit } k = 10^{-9,3}$$

## *CHAPITRE II*

## ETUDE POLAROGRAPHIQUE

### II. 1 - *GÉNÉRALITÉS* [6]

Dans certain cas, la polarographie permet la détermination des constantes de dissociation de complexes métalliques :

Lorsqu'un ion métallique tel que $Ni^{2+}$ ou $Co^{2+}$ est réduit sur une microélectrode à gouttes de mercure, la réaction électrochimique est lente et le métal réduit ne forme pas d'amalgame.

Le système $Me^{2+} + 2e \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} Me \downarrow$ nécessite une surtention cathodique importante pour évoluer dans le sens [1], et la courbe intensité-potentiel correspondante a pour équation à 25° C :

$$E = E_o - \frac{0{,}059}{2\alpha} \log \frac{kMe^{2+}}{i_o} + \frac{0{,}059}{2\alpha} \log \frac{i_1 - i}{i}$$

avec : $E_o$ : potentiel normal du système $Me^{2+}/Me$

$\alpha$ : coefficient de transfert, compris entre 0 et 1

$kMe^{2+}$ : constante de proportionnalité entre courant de diffusion et gradient de concentration (loi de Fick)

$i_o = 2FSk_0$, constante caractéristique de l'ensemble microélectrode-solution.

Le potentiel de demi-vague, valeur de E pour laquelle

$$i = \frac{id}{2}, \text{ vaut alors } E_{1/2} = E_o - \frac{0{,}059}{2\alpha} \log \frac{kMe^{2+}}{i_o}$$

Si les ions $Me^{2+}$ en solution sont en présence d'un complexant $X^-$ en concentration suffisante pour que $[X^-]$ puisse être considérée

comme constante, et pour que la totalité de $Me^{2+}$ soit transformée en complexe suivant la réaction

$$Me^{2+} + 2\,X^- \rightleftarrows MeX_2, \quad \left( K_D = \frac{[Me^{2+}]\,[X^-]^2}{[MeX_2]} \right)$$

la réduction électrochimique de cette solution correspond à l'évolution dans le sens [1] du nouveau système :

$$MeX_2 + 2e \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} Me \downarrow + 2\,X^-$$

La courbe intensité-potentiel correspondante pourra être représentée par deux équations différentes suivant que ce système est rapide ou lent :

— si le système complexe est rapide :

$$E = E_1 - 0{,}059 \log [X^-] - \frac{0{,}059}{2} \log kMeX_2 + \frac{0{,}059}{2} \log \frac{i'_1 - i}{i}$$

son potentiel de demi-vague a pour expression :

$$E'\ 1/2 = E_1 - 0{,}059 \log [X^-] - \frac{0{,}059}{2} \log kMeX_2$$

Sachant que les potentiels normaux du système simple et du système complexe sont liés par la relation

$E_1 = E_o + \frac{0{,}059}{2} \log K_D$, nous exprimons la différence $E_{1/2} - E'_{1/2}$ :

$$E_{1/2} - E'_{1/2} = 0{,}059 \log [X^-] - \frac{0{,}059}{2} \log K_D + \frac{0{,}059}{2} \left( \log kMeX_2 - \frac{1}{\alpha} \log \frac{kMe^{2+}}{i_o} \right)$$

relation qui permet de déterminer $K_D$ en mesurant $E_{1/2} - E'_{1/2}$ pour différentes valeurs de $[X^-]$.

— si le système complexe est lent :

$$E = E_1 - \frac{0{,}059}{2\,\alpha'}, \log \frac{kMeX_2}{i'_o} + \frac{0{,}059}{2\,\alpha'} \log \frac{i'_1 - i}{i}$$

son potentiel de demi-vague a pour expression

$$E'_{1/2} = E_1 - \frac{0{,}059}{2\,\alpha'} \log \frac{kMeX_2}{i'_o}$$

d'où, en supposant $\alpha \sim \alpha'$, $i_o \sim i'_o$ et $kMe^{2+} \sim kMeX_2$,

$$E_{1/2} - E'_{1/2} = -\frac{0,059}{2} \log K_D$$

II. 2 - Pour tenter d'utiliser cette méthode de détermination des constantes $K_D$, nous avons fait successivement l'étude polarographique à 25° C de solutions à 30 % THF de $Ni^{2+}$ et $Co^{2+}$, de DTM et de mélanges.

Tous les polarogrammes ont été enregistrés en utilisant une microélectrode à gouttes de mercure et une électrode de référence au calomel saturée, la cellule étant maintenue constamment à la température de (25 ± 0,1)° C. Notons que, dans le milieu utilisé, la hauteur de mercure nécessaire pour obtenir un temps de chute convenable des gouttes de mercure est beaucoup plus faible que dans l'eau.

II. 2 - 1) *Domaine d'électroactivité des mélanges à 30 % THF en présence de $NaClO_4$ M et des différents tampons utilisés.*

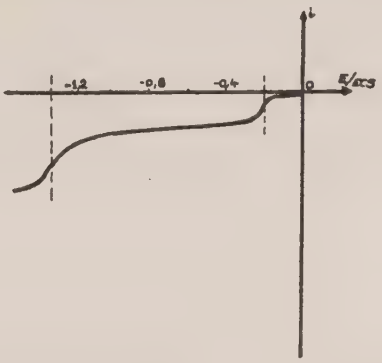



Figure 6. - *Polarogramme d'un mélange eau-THF réalisé avec du THF contenant des peroxydes.*

Après avoir choisi une méthode de purification du THF (annexe expérimentale page 115), l'absence de peroxydes étant vérifiée par polarographie (fig. 6), nous avons réalisé toutes les solutions dans les proportions suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| THF | : | 30 % |
| tampon | : | 20 % |
| $NaClO_4$ 3 M | : | 33 % |
| $H_2O$ | : | complément à 100 ml |

Nous avons donc travaillé avec des solutions de force ionique constante ($\mu = 1$).

Nous avons reporté sur la figure 7, pour chaque pH, les potentiels de début d'oxydation et de début de réduction des différents électrolytes-supports utilisés.

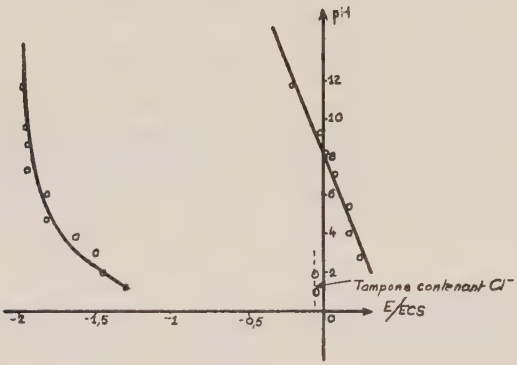



Figure 7.

Comme prévu, le domaine d'électroactivité des solutions-supports est assez restreint en milieu acide (réduction des protons) et augmente en milieu plus alcalin. La limitation vers les potentiels positifs (oxydation de Hg), particulièrement marquée dans le cas des tampons chlorhydriques, ne nous gêne pas pour l'étude des réductions qui nous intéressent.

II. 2 - 2) *Etude polarographique de $Ni^{2+}$ et $Co^{2+}$*

Nous avons polarographié des solutions à 30 % de THF, contenant $Ni^{2+}$ ou $Co^{2+}$ $10^{-3}$ M en présence de $NaClO_4$ M et en milieu tampon de pH compris entre 1 et 8. Les potentiels de demi-vague obtenus, variant très peu avec le pH, ont pour valeur :

Pour $Ni^{2+} = 10^{-3}$ M, $E_{1/2} = -1{,}39$ V/ECS

Pour $Co^{2+} = 10^{-3}$ M, $E_{1/2} = -1{,}41$ V/ECS

II. 2 - 3) *Etude polarographique des solutions de (dithénoyl-2) méthane*

Nous nous bornerons ici à une description sommaire des résultats observés.

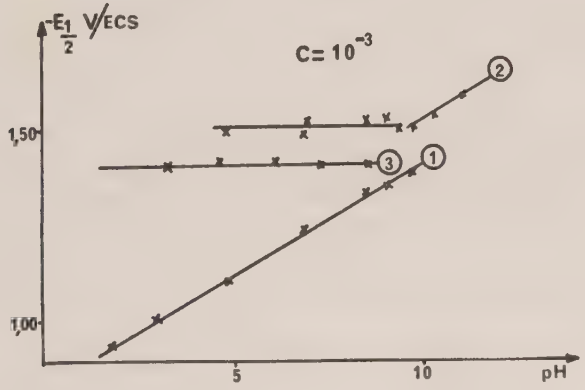
En milieu acide, une seule vague polarographique est observée, dont l'analyse logarithmique $E = f(\log \frac{i}{i_l - i})$, les variations de $E_{1/2}$ en fonction du pH et la coulométrie montrent qu'il s'agit d'un système rapide à un électron.

En milieu de pH compris entre 4,5 et 9,5, on observe deux vagues successives ; enfin, pour pH > 10, une seule vague demeure.

Le tableau ci-dessous résume les résultats relatifs aux $E_{1/2}$, pour des solutions $10^{-3}$ M en DTM, contenant $NaClO_4$ M, 20 % de tampon et 30 % de THF, à 25° C.

| pH | 1,54 | 2,99 | 3,64 | 5,83 | 6,83 | 8,52 | 9,10 | 9,54 | 11,15 | 11,28 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $E_{1/2}$ | | | | — 1,18 | — 1,25 | — 1,35 | — 1,35 | — 1,36 | | |
| Ref. Cal. saturée | — 1,00 | — 1,05 | — 1,08 | — 1,46 | — 1,50 | — 1,53 | — 1,54 | — 1,50 | — 1,70 | — 1,67 |

La figure 8 : $E_{1/2} = f(pH)$ rassemble ces résultats. Les variations de $E_{1/2}$ pour la première vague sont nettes et s'interprètent facilement. Les résultats détaillés seront discutés dans la deuxième partie de ce travail.




1 et 2 : DTM 3 : $Me^{2+}$

Figure 8. - *Variation des potentiels de demi-vague en fonction du pH.*

II. 2 - 4) *Polarographie des solutions de complexes*

La mise en présence de DTM et des ions $Co^{2+}$ ou $Ni^{2+}$ en milieu sensiblement neutre se traduit par un net changement de coloration

des solutions (solutions orangées pour $Co^{2+}$ et jaune vert pour $Ni^{2+}$). En milieu acide par contre, l'ionisation de RH étant pratiquement nulle, aucun changement de couleur n'est observé. En milieu alcalin, le complexe ou l'hydroxyde précipitent suivant que le rapport des concentrations en DTM et en métal est élevé ou faible.

Nous avons enregistré les polarogrammes de solutions contenant DTM et $Co^{2+}$ ou $Ni^{2+}$ en milieu de pH compris entre 6 et 8 pour des valeurs du rapport $\frac{[DTM]}{[métal]}$ variant de $\frac{1}{10}$ à 10 en n'observant dans chaque cas aucune vague caractéristique du complexe.

La spectrophotométrie nous conduira à des valeurs de $K_D$ de l'ordre de $10^{-11}$ (chap. III).

En appliquant les relations obtenues au paragraphe II - 1, nous obtenons des valeurs de $E_{1/2} - E'_{1/2}$ de l'ordre de 300 mV. Nous pouvons donc affirmer qu'aucune de ces deux relations n'est valable.

Nous avons abandonné la détermination de $K_D$ par polarographie ; néanmoins, la polarographie de DTM nous a conduit à une étude détaillée des réactions de réduction électrochimique de cette β-dicétone, qui fera l'objet de la deuxième partie de notre travail.

*CHAPITRE III*

# DÉTERMINATION SPECTROPHOTOMÉTRIQUE DES CONSTANTES DE DISSOCIATION DES COMPLEXES Ni-DTM et Co-DTM

## III. 1 - *CHOIX DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES*

La très faible solubilité des deux complexes étudiés dans un mélange eau-THF nous a conduit à étudier des solutions de (dithénoyl-2) méthane (DTM) très diluées (concentration de l'ordre de $10^{-5}$). Dans ces conditions, l'absorption de $Ni^{2+}$, $Co^{2+}$ ou DTM est négligeable dans le domaine des radiations visibles. Par contre, la dicétone et les complexes ont des bandes d'absorption très intenses dans l'ultra-violet, ce qui permet des mesures de densité optique dans de bonnes conditions de précision pourvu que le plus grand soin soit apporté à la préparation de solutions d'aussi faible concentration.

Il est à noter en outre que notre méthode de purification du THF risque de donner un produit contenant des traces de naphtalène, ce qui entraîne une forte absorption dans l'U.V. ; les plus grandes précautions sont donc nécessaires pour distiller le THF en présence de naphtalène et de sodium.

Notons enfin que toutes nos mesures ont été réalisées à 25° C.

## III. 2 - *SPECTRE DU (DITHÉNOYL-2) MÉTHANE DANS L'ULTRA-VIOLET*

En solution, les β-dicétones peuvent exister sous trois formes, dont une forme dissociée (ion énolate) et deux formes non dissociées (cétone et énol). De nombreux auteurs (7 à 10 par exemple) ont utilisé les différences d'absorption entre la forme dissociée et la forme non dissociée pour mesurer les pk de β-dicétones.

III. 2 - 1) *Influence du pH sur le spectre de DTM*

Tous les spectres d'absorption ont été enregistrés en densités optiques relatives sur un appareil Beckman DK 2, avec cuves en quartz de 2 cm d'épaisseur.

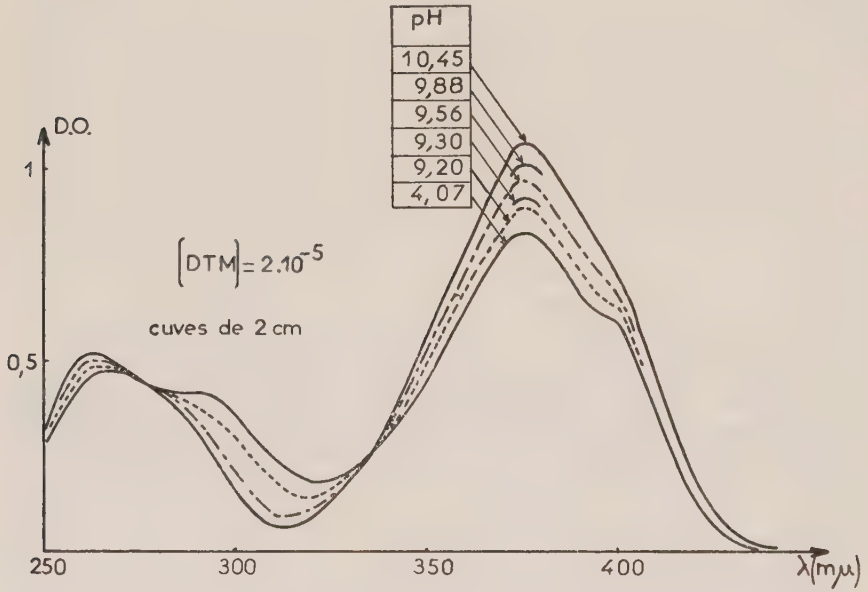



Figure 9. - *Réseau de courbes d'absorption du (dithénoyl-2) méthane pour différents pH.*

Pour chaque spectre, nous avons utilisé une solution à 30 % de THF, contenant :

$$[DTM] = 2{,}10^{-5}$$
$$[NaClO_4] = 1$$
$$[Tampon] = 0{,}1.$$

La solution placée sur le faisceau de référence contenait également 30 % THF, le tampon et $NaClO_4$. La figure 9 rassemble l'un des réseaux de courbes obtenus, montrant l'existence de deux points isobestiques pour $\lambda = 277$ mμ ($\varepsilon = 11.000$ cm$^{-1}$ (M/l)$^{-1}$) et $\lambda = 335$ mμ ($\varepsilon = 6.250$ cm$^{-1}$ (M/l)$^{-1}$), caractérisant l'existence de deux formes en équilibre :

— en milieu acide, la forme non dissociée (DTM + HR) dont le spectre présente un épaulement à $\lambda = 400$ mμ, et trois maximums

d'absorption $\lambda = 375$ mμ ($\varepsilon_A = 21.300$ cm$^{-1}$ (M/l)$^{-1}$), $\lambda = 290$ mμ ($\varepsilon'_A = 10.250$) et $\lambda = 267$ mμ ($\varepsilon''_A = 11.750$)

— en milieu alcalin, l'ion énolate ($R^-$), dans le spectre duquel l'épaulement à 400 mμ a pratiquement disparu, qui présente un maximum à $\lambda = 380$ mμ ($\varepsilon_B = 26.600$ cm$^{-1}$ (M/l)$^{-1}$), et un maximum à $\lambda = 264$ mμ ($\varepsilon'_B = 18.000$ cm$^{-1}$ (M/l$^{-1}$).

III. 2 - 2) *Détermination spectrophotométrique du pka du (dithénoyl-2) méthane* [10]

$$k_a = \frac{[H^+]\,[R^-]}{[HR] + [DTM]} \text{ d'où } pk_a = pH - \log \frac{[R^-]}{[HR] + [DTM]}.$$

Soient : u le rapport $\dfrac{[R^-]}{[HR] + [DTM]}$, et, à une longueur d'onde $\lambda$, $\varepsilon_A^\lambda$ le coefficient molaire d'extinction de la forme non dissociée (HR + DTM), $\varepsilon_B^\lambda$ celui de l'ion énolate ($R^-$) et $\varepsilon^\lambda$ celui d'un mélange des deux formes.

Nous avons :

$$u = \frac{\varepsilon^\lambda - \varepsilon_A^\lambda}{\varepsilon_B^\lambda - \varepsilon^\lambda}$$

En traçant la courbe expérimentale log u = f(pH), nous obtenons, pour chaque longueur d'onde, une droite qui coupe l'axe des pH en un point d'abscisse $pH = pk_a$.

Par exemple, pour $\lambda = 375$ mμ, $\varepsilon_A = 21.300$ cm$^{-1}$ (M/l)$^{-1}$, $\varepsilon_B = 26.600$ cm$^{-1}$ (M/l)$^{-1}$, nous obtenons $pk_a = 9,5$, valeur qui confirme parfaitement celle que nous avons mesurée par potentiométrie dans le même milieu (chap. I).

## III. 3 - *DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE DISSOCIATION DES COMPLEXES*

III. 3 - 1) *Influence, sur le spectre ultra-violet de DTM, de l'addition de $Ni^{2+}$ ou $Co^{2+}$*

Si nous ajoutons à une solution de DTM de pH constant des concentrations croissantes en $Ni^{2+}$ ou $Co^{2+}$, il en résulte une déformation du spectre d'absorption dans la région 350-450 mμ, analogue

à celle observée à pH croissant pour DTM seul (fig. 10 dans le cas de $Ni^{2+}$)

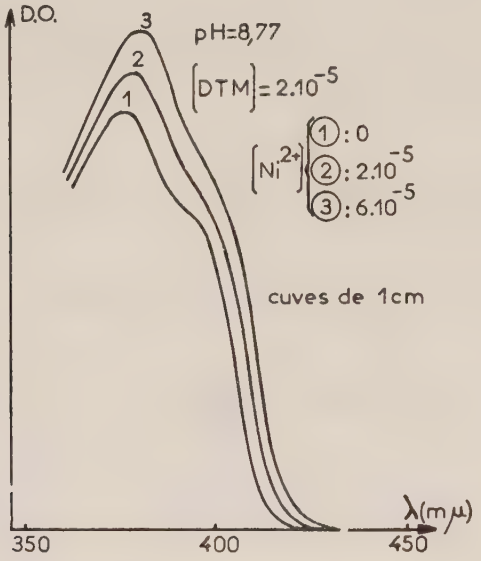
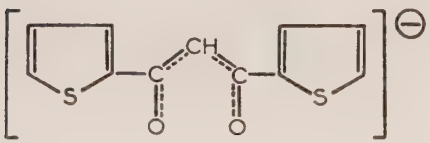


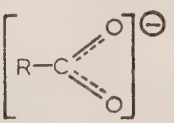

Figure 10. - *Influence de l'addition de $Ni^{2+}$ ou $Co^{2+}$ sur le spectre du (dithénoyl-2) méthane, à pH constant.*

La considération des structures de l'ion énolate et des complexes métalliques permet d'interpréter cette constatation :

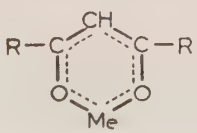
L'ion énolate en solution a une structure ionique [11],



analogue à celle des anions d'acides carboxyliques



que l'on retrouve dans les complexes métalliques des β-dicétones [13] :



Il semble, par suite, normal que les spectres électroniques des formes énolate et complexée soient analogues, puisque les mêmes types de « doubles » liaisons résonantes s'y retrouvent.

La différence d'absorption entre la solution de dicétone et la solution de complexe est maximum aux environs de 410 mμ aussi bien dans le cas de $Ni^{2+}$ que dans celui de $Co^{2+}$ (fig. 10). Sa mise en évidence est rendue difficile par les très fortes pentes des courbes d'absorption des complexes et de DTM ; par contre, elle apparaît en enregistrant par rapport à une solution de DTM prise comme référence, les courbes d'absorption de solutions contenant la même concentration initiale en dicétone au même pH, et des concentrations croissantes en $Ni^{2+}$ ou $Co^{2+}$. La figure 11 montre l'allure des courbes obtenues pour différents pH dans le cas de $Ni^{2+}$.

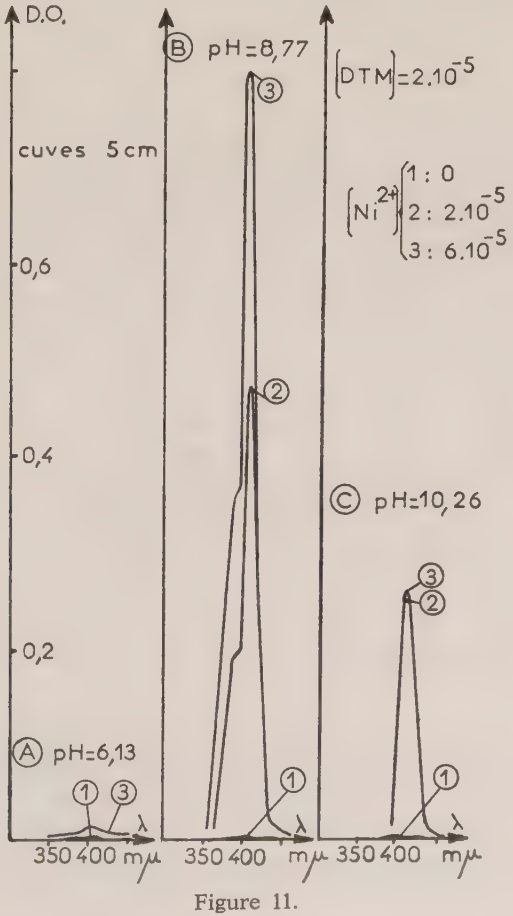



Figure 11.

en A : pH = 6,13, la formation du complexe est pratiquement nulle
en B : pH = 8,77, le complexe se forme de plus en plus quand $Me^{2+}$ croît (DTM n'est pas totalement dissociée dans la solution initiale)
en C : pH = 10,26, la dicétone est complètement dissociée, la formation du complexe est pratiquement totale dès que

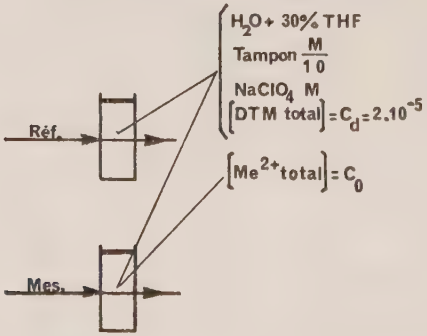
$$[Me^{2+}] = \frac{[DTM]}{2}$$

A pH croissant les maximums enregistrés sont de plus en plus faibles, car la solution de référence absorbe de plus en plus jusqu'à un pH tel que la dicétone soit complètement dissociée en solution. Les densités optiques relatives mesurées sont alors constantes quand $[Me^{2+}]$ croît.

III. 3 - 2) *Principe de la méthode employée pour la détermination des constantes*

A la longueur d'onde où la différence entre l'absorption du complexe et celle du (dithénoyl-2) méthane est maximum, la courbe d'absorption de la dicétone présente une forte pente qui rend très imprécise la détermination de son coefficient molaire d'extinction.

Nous avons imaginé une méthode différentielle qui permet de ne pas connaître ce coefficient :




A pH constant, et à la longueur d'onde $\lambda_m$ telle que la différence d'absorption entre complexe et (dithénoyl-2) méthane soit maximum, l'augmentation de la concentration $C_o$ en ions métalliques introduits se traduit par une augmentation de la densité optique D qui tend vers une limite $D_m$ lorsque toute la dicétone est transformée en complexe.

La figure 12, ci-dessous, donne l'allure des variations de D en fonction de $C_o$ à la longueur d'onde $\lambda_m$ pour un pH donné.

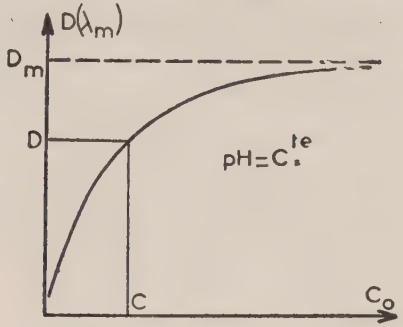



**Figure 12.** - *Variations de D en fonction de la concentration $C_o$ en métal introduit dans une solution de DTM de pH constant.*

Si nous désignons par $\varepsilon_d^m$ et $\varepsilon_x^m$ les coefficients molaires d'extinction du (dithénoyl-2) méthane et du complexe à la longueur d'onde $\lambda_m$, et par $C_x$ la concentration en complexe formé pour une valeur donnée de $C_o$ la densité optique relative D mesurée dans des cuves de longueur l a pour expression, en remarquant que l'absorption propre des ions métalliques est négligeable aux concentrations employées :

$D = D_1 - D_2$, avec
$D_1$ = D.O. due au complexe formé ($C_x$)
$D_2$ = D.O. due à la dicétone engagée dans le complexe ($2\,C_x$)

$$\text{d'où :} \quad D = (\varepsilon_x^m\ C_x - 2\,\varepsilon_d^m\ C_x)\ l = C_x\ (\varepsilon_x^m - 2\,\varepsilon_d^m)\ l \quad (1)$$

Lorsque la concentration en ions métalliques est suffisante pour que toute la dicétone soit complexée,

$$C_x = \frac{C_d}{2} \text{ et } D_m = \frac{C_d}{2}\ (\varepsilon_x^m - 2\,\varepsilon_d^m)\,l \quad (2)$$

Les relations (1) et (2) nous permettent de calculer $C_x$ pour n'importe quelle valeur de D, sans connaître $\varepsilon_x^m$ ni $\varepsilon_d^m$ :

$$C_x = C_d \frac{D}{2D_m}$$

Nous pouvons alors connaître $C_x$ correspondant à chaque valeur de $C_o$ pour un pH donné, ce qui nous permet de calculer la constante de dissociation du complexe considéré. En effet, dans l'expression de cette constante, $K_D = \dfrac{[Me^{2+}]\,[R^-]^2}{[MeR_2]}$, nous connaissons $[MeR_2] = C_x$,

$[Me^{2+}] = C_o - C_x$ et $[R^-]$ nous est donné par la mesure du pH puisque nous connaissons la constante apparente d'acidité de DTM :

$$k_a = \frac{[R^-]\,[H^+]}{[HR] + [DTM]} = 10^{-9,5}$$

et : $[HR] + [DTM] = C_d - 2\,C_x - [R^-]$

d'où : $[R^-] = \dfrac{10^{-9,5}\,(C_d - 2\,C_x)}{10^{-9,5} + 10^{-pH}}$

Pour appliquer cette méthode, nous avons d'abord à déterminer $D_m$ pour des séries de solutions de pH variés afin de pouvoir calculer $C_x$ pour cfaque valeur de $C_o$.

III. 3 - 3) *Détermination de $D_m$*

Le tracé des courbes d'absorption de solutions de pH différents et de concentrations croissantes en métal nous montre que le coefficient molaire d'extinction des complexes $NiR_2$ ou $CoR_2$ est indépendant du pH pour $\lambda = \lambda_m$. Les valeurs de ce coefficient que nous avons déterminées sont respectivement :

$$\varepsilon_x^{Ni} = 32.500 \pm 500 \text{ cm}^{-1}\,(M/l)^{-1}\ (\lambda_m = 407 \text{ m}\mu)$$

$$\varepsilon_x^{Co} = 22.000 \pm 500 \text{ cm}^{-1}\,(M/l)^{-1}\ (\lambda_m = 411 \text{ m}\mu)$$

Les valeurs de $D_m = \dfrac{C_d}{2}\,(\varepsilon_x^m - 2\,\varepsilon_d^m)$ ne varient donc en fonction du pH qu'à cause des variations de $\varepsilon_d^m$.

Evaluant $\varepsilon_d^m$ à différents pH d'après les courbes d'absorption de DTM, nous pouvons calculer $D_m$ et comparer les valeurs obtenues à celles qui sont données par extrapolation des courbes expérimentales $D = f(Co)$. (Cuves de 5 cm)

| pH | $\varepsilon_d^m$ cm$^{-1}$ (M/l)$^{-1}$ | | $D_m$ calculé | | $D_m$ expérimental | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\lambda = 407$ mμ | $\lambda = 410$ mμ | $Ni^{2+}$ | $Co^{2+}$ | $Ni^{2+}$ | $Co^{2+}$ |
| 8,75 | 6.100 | 3.000 | 1,00 | 0,80 | 1,06 | 0,75 |
| 9,41 | 8.000 | 5.000 | 0,83 | 0,60 | 0,95 | 0,70 |
| 10,26 | 12.500 | 8.200 | 0,37 | 0,28 | 0,31 | 0,26 |

Ces calculs n'ont pour intérêt que de montrer que nos mesures sont compatibles avec les résultats du calcul. Il est bien évident

que nous utiliserons les valeurs expérimentales de $D_m$ pour déterminer les constantes.

III. 3 - 4) *Détermination de la constante de dissociation du complexe $NiR_2$*

De la courbe expérimentale $D = f(C_o)$, nous déduisons, pour chaque pH, la courbe $C_x = f(C_o)$. La droite $C_x = C_o$ nous permet de mesurer $C_o - C_x = [Me^{2+}]$ libre pour chaque valeur de $C_o$. (fig. 13)

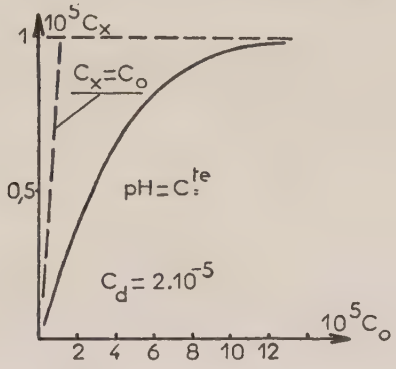



Figure 13. - *Variation de la concentration en complexe en fonction de $[Me^{2+}]$ introduit dans une solution de DTM à pH constant.*

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats de deux séries de mesures, donnés à titre d'exemple.

| pH | $C_x$ | $C_d - 2C_x$ | $[R^-]$ | $C_o - C_x$ | $K_D$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | $0,3.10^{-5}$ | $1,4.10^{-5}$ | $1,4.10^{-5,95}$ | $0,6.10^{-5}$ | $10^{-11,3}$ |
| | 0,4 — | 1,2 — | 1,2 — | 1,1 — | $10^{-11,3}$ |
| | 0,5 — | 1 — | 1 — | 1,65 — | $10^{-11,4}$ |
| 8,60 | 0,6 — | 0,8 — | 0,8 — | 2,40 — | $10^{-11,5}$ |
| | 0,7 — | 0,6 — | 0,6 — | 3,45 — | $10^{-11,6}$ |
| | 0,8 — | 0,4 — | 0,4 — | 4,9 — | $10^{-11,7}$ |
| | $0,2.10^{-5}$ | $1,6.10^{-5}$ | $10^{-5,48}$ | $0,13.10^{-5}$ | $10^{-11,1}$ |
| | 0,4 — | 1,2 — | $10^{-5,50}$ | 0,35 — | $10^{-11,0}$ |
| | 0,5 — | 1 — | $10^{-5,68}$ | 0,53 — | $10^{-11,3}$ |
| 8,94 | 0,6 — | 0,8 — | $10^{-5,78}$ | 0,75 — | $10^{-11,4}$ |
| | 0,7 — | 0,6 — | $10^{-5,90}$ | 1,05 — | $10^{-11,6}$ |
| | 0,8 — | 0,4 — | $10^{-6,088}$ | 1,4 — | $10^{-11,9}$ |

Dix séries de mesures ont été utilisées, pour des pH compris entre 8,40 et 9,80. Elles nous ont donné des valeurs de $pK_D$ comprises entre 11,0 et 11,9, nous amenant à choisir comme moyenne :

$$K_D^{Ni} = 10^{-11,4} \quad \text{ou} \quad pK_D^{Ni} = 11,4 \text{ à } 25° \text{ C}$$

valeur qui concorde de façon très satisfaisante avec celle estimée au chapitre IV.

III. 3 - 5) *Détermination de la constante de dissociation du complexe $CoR_2$*

En utilisant exactement la même méthode que pour $NiR_2$, nous obtenons une série de valeurs de $pK_D$ comprises entre 10,4 et 11,4 soit une valeur moyenne :

$$K_D^{Co} = 10^{-11,1} \quad \text{ou} \quad pK_D^{Co} = 11,1 \text{ à } 25° \text{ C}$$

En conclusion, la spectrophotométrie nous a permis, grâce à une méthode différentielle, une détermination satisfaisante des constantes de dissociation des complexes de $Ni^{2+}$ et $Co^{2+}$ avec le (dithénoyl-2) méthane. La très faible solubilité des complexes nous a obligé à utiliser des solutions très diluées, dont la préparation risque d'entraîner des erreurs importantes.

Nous considérons donc comme simple indication le troisième chiffre significatif de chacun des $pK_D$ déterminés.

*CHAPITRE IV*

# ETUDE POTENTIOMÉTRIQUE DES RÉACTIONS DE FORMATION DES COMPLEXES DU (DITHÉNOYL-2) MÉTHANE AVEC $Co^{2+}$ et $Ni^{2+}$

Les réactions de formation de complexe de $Ni^{2+}$ ou $Co^{2+}$ avec le (dithénoyl-2) méthane en solutions de concentration $10^{-2}$ M environ se traduisent en milieu neutre ou alcalin par la précipitation des complexes. Les hydroxydes de Ni et Co étant eux-mêmes peu solubles, nous avons déterminé, pour les comparer, les produits de solubilité des hydroxydes et des complexes en étudiant les courbes de neutralisation de solutions de $Ni^{2+}$ ou $Co^{2+}$ avec ou sans présence de complexant.

## IV. 1 - *DÉTERMINATION DES PRODUITS DE SOLUBILITÉ DE $Ni(OH)_2$ ET $Co(OH)_2$ DANS UN MÉLANGE EAU-THF A 30 % THF à 25° C*

Les ions $Ni^{2+}$ ou $Co^{2+}$ que nous désignerons par $Me^{2+}$ réagissent avec la soude suivant :

$$Me^{2+} + 2\,OH^- \rightleftarrows Me(OH)_2$$

L'hydroxyde $Me(OH)_2$ étant caractérisé par sa solubilité maximum $\sigma = [Me(OH)_2]$, l'addition de $OH^-$ à une solution de $Me^{2+}$ se traduit par la précipitation de $Me(OH)_2$ dès que la quantité d'ions $OH^-$ introduits est telle que la concentration en $Me(OH)_2$ atteigne $\sigma$. On a alors

$$Me^{2+} + 2\,OH^- \rightleftarrows \underset{\downarrow}{Me(OH)_2}, \quad \text{avec}$$

$$s = [Me^{2+}]\,[OH^-]^2$$

Partant d'une solution de concentration C en ions $Me^{2+}$ en milieu acide, la courbe de neutralisation de cette solution par la soude présente trois parties (fig. 14) :

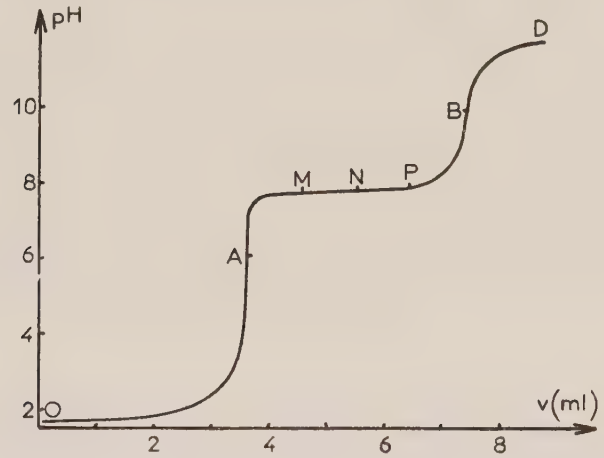



Figure 14. - *Neutralisation par NaOH d'une solution à 30 % THF contenant $NaClO_4$ M, $HClO_4$ et $[Ni^{2+}] = 3{,}98.10^{-2}$ M.*
OA : *neutralisation de l'acidité libre,*
AB : *formation de $Me(OH)_2$,*
BD : *$OH^-$ en excès.*

Les points M, N, P de cette courbe correspondent respectivement à la formation du quart, de la moitié et des trois quarts de $Me(OH)_2$, nous avons alors

$$[Me^{2+}] = nC \cdot \frac{V}{V + v}$$

si V représente le volume initial de solution, v le volume de soude ajouté et n la fraction du métal restant.

Le tracé d'une courbe de neutralisation acide fort-base forte ($HClO_4$ par NaOH) dans le milieu à 30 % de THF en présence de $NaClO_4$ M nous permet de constater qu'elle est identique à celle obtenue dans les mêmes conditions dans l'eau pure. Nous pourrons donc prendre pour la suite de notre étude :

$$[H^+]\,[OH^-] = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ \text{ C}$$

On a alors :

$$s = \left( nC \frac{V}{V + v} \right) \frac{10^{-28}}{[H^+]^2}$$

En application de cette méthode, nous avons tracé les courbes de neutralisation, par NaOH 0,105 N, de solutions contenant : (prise d'essai 50 ml)

30 % THF
$NaClO_4$ M
$[Me^{2+}] \sim 4.10^{-2}$
$[HClO_4] \sim 1{,}5.10^{-2}$

Le pH mètre servant aux mesures ayant été taré comme décrit au chapitre I, nous obtenons les résultats suivants :

— *pour* $Ni(OH)_2$ : $C = 3{,}98.10^{-2}$ et $V = 50$ ml :

| n | v ml | pH | s |
|---|---|---|---|
| 0,75 (point M) | 4,45 | 7,67 | $5{,}7.10^{-15}$ |
| 0,5 (point N) | 5,40 | 7,71 | $5.10^{-15}$ |
| 0,25 (point P) | 6,34 | 7,88 | $5{,}1.10^{-15}$ |

soit $-\log s = 14{,}3$ à 25° C

Nous constatons que la valeur du produit de solubilité est légèrement supérieure à celle qui est obtenue dans l'eau ($14{,}7 < -\log s < 17{,}2$)

— *pour* $Co(OH)_2$ avec $C = 5{,}35.10^{-2}$ et $V = 50$ ml, nous obtenons de la même façon

$$-\log s = 13{,}7 \text{ à } 25° \text{ C}$$

Ici encore, la valeur de s est légèrement supérieure à celle que l'on obtient dans l'eau ($14{,}2 < -\log s \leqslant 15{,}7$).

## IV. 2 - *DÉTERMINATION DES PRODUITS DE SOLUBILITÉ DES COMPLEXES FORMÉS PAR LE (DITHÉNOYL-2) MÉTHANE ET LES IONS $Ni^{2+}$ ET $Co^{2+}$ DANS UN MILIEU A 30 % DE THF à 25° C*

Dans une solution qui contient du (dithénoyl-2) méthane et des ions $Me^{+2}$ ($Ni^{2+}$ ou $Co^{2+}$) nous avons les équilibres :

DTM (cétone) $\rightleftarrows$ HR (énol) et

HR (énol) $\rightleftarrows$ $R^-$ (énolate) + $H^+$,

$$\text{avec } k_a = \frac{[H^+]\,[R^-]}{[DTM] + [HR]}, \text{ et}$$

$$Me^{2+} + 2\,R^- \rightleftarrows MR_2$$

$$\text{avec } K_D = \frac{[Me^{2+}]\,[R^-]^2}{[MR_2]}$$

puis, lorsque la solution est saturée en complexe $MR_2$,

$$Me^{2+} + 2R^- \rightleftarrows MR_2 \downarrow$$

$$\text{avec } s = [Me^{2+}]\,[R^-]^2$$

Si nous appelons $\sigma$ la solubilité maximum de $MR_2$, nous pouvons écrire, lorsque $MR_2$ précipite :

$$K_D = \frac{s}{\sigma}$$

Partant d'une solution suffisamment acide pour que $[R^-]$ soit assez faible, de telle sorte que $MR_2$ ne précipite pas, nous neutralisons cette solution par la soude. La courbe de neutralisation présente alors trois parties distinctes :

IV. 2 - 1) *Premier cas : DTM en excès par rapport à* $Me^{2+}$ (fig. 15)

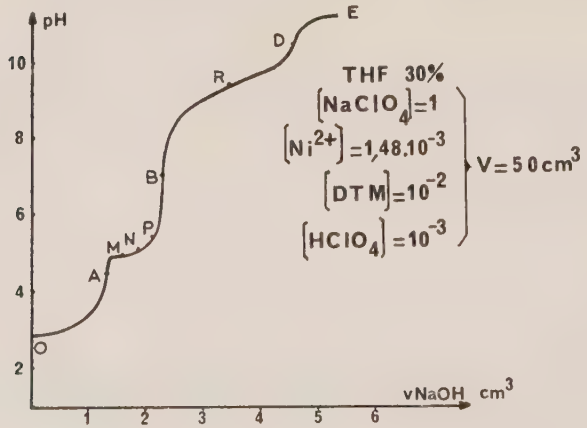



Figure 15. - *Neutralisation par NaOH d'une solution à 30 % THF contenant* $NaClO_4$ *M,* $[Ni^{2+}] = 1{,}48.10^{-3}$, $[DTM] = 10^{-2}$ *et* $[HClO_4] = 10^{-3}$.
OA : *neutralisation de l'acidité libre,*
AB : *formation du complexe* $MR_2$,
BD : *neutralisation de l'excès de DTM,*
DE : *soude en excès.*

Soit les notations : $C_d$ = concentration initiale totale en DTM
$C_o$ = concentration initiale en $Me^{2+}$
V = volume initial de solution
v = volume de soude introduit

Considérant les points M, N, P de la courbe qui correspondent à la formation du quart, de la moitié et des trois quarts du complexe, nous avons :

$$[Me^{2+}] = n\,C_o \frac{V}{V+v}, \text{ avec } n = 0{,}75 \text{ (point M)} ; \; 0{,}5 \text{ (point N)} ; \; 0{,}25 \text{ (point P)}$$

$$C_d = [HR] + [R^-] + [DTM] + 2(1-n)C_o \frac{V}{V+v}$$

$$\text{Or } [HR] + [DTM] = \frac{[R^-]\,[H^+]}{k_a} \text{ et}$$

$$s = [Me^{2+}]\,[R^-]^2 \text{ , d'où } [R^-] = \sqrt{\frac{s}{[Me^{2+}]}} = \sqrt{\frac{s(V+v)}{nC_oV}}$$

$$\text{donc } [HR] + [DTM] = \frac{[H^+]}{k_a}\sqrt{\frac{s(V+v)}{nC_o\,V}} \text{ et}$$

$$C_d = \left( \frac{[H^+]}{k_a}\sqrt{\frac{s(V+v)}{nC_o\,V}} + \sqrt{\frac{s(V+v)}{nC_o\,V}} + 2(1-n)C_o \right) \frac{V}{V+v}$$

$$\text{Soit enfin : } \sqrt{\frac{nVC_o}{(V+v)}}\left(C_d \frac{V+v}{V} - 2(1-n)C_o\right) = \left(1 + \frac{[H^+]}{k_a}\right)\sqrt{s}$$

La mesure des pH correspondant aux points M, N, P sur des courbes de neutralisation de solutions contenant $C_d = 10^{-2}$ et $C_o$ croissant de 0 à $5.10^{-3}$, en présence de $NaClO_4$ M et 30 % THF, nous permet, par application de cette relation, de déterminer s :

$$-\log s = -\log \frac{nVC_o}{V+v} - 2\log\left(C_d\frac{V+v}{V} - 2(1-n)C_o\right) + 2\log\left(1+\frac{[H^+]}{k_a}\right)$$

Nous constatons que $\frac{[H^+]}{k_a}$ est au moins de l'ordre de $10^3$.

En négligeant 1 devant $10^3$, nous avons :

$$-\log s = 2\,pk_a - 2\,pH - \log\frac{nVC_o}{(V+v)} - 2\log\left(C_d\frac{V+v}{V} - 2(1-n)C_o\right)$$

— *Application à* $Ni^{2+}$ : Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau ci-dessous (V = 50 ml) :

| $C_o$ | n | pH | $2(pk_a - pH)$ | $v_{cm3}$ | $-\log\frac{nVC_o}{V+v}$ | $-2\log(Cd\frac{V+v}{V} - 2(1-n)C_0)$ | $-\log s$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,75 | 5,18 | 8,64 | 1.86 | 3,145 | 4,00 | 15,80 |
| $9{,}9.10^{-4}$ | 0,50 | 5,30 | 8,40 | 2,02 | 3,320 | 4,05 | 15,77 |
| | 0,25 | 5,50 | 8,00 | 2,16 | 3,625 | 4,10 | 15,72 |
| | 0,75 | 5,10 | 8,80 | 1,55 | 2,970 | 4,04 | 15,81 |
| $1{,}48.10^{-3}$ | 0,50 | 5,20 | 8,60 | 1,81 | 3,147 | 4,10 | 15,85 |
| | 0,25 | 5,51 | 8,00 | 2,05 | 3,450 | 4,17 | 15,65 |
| | 0,75 | 4,97 | 9,06 | 1,65 | 2,843 | 4,06 | 15,90 |
| $1{,}98.10^{-3}$ | 0,50 | 5,10 | 8,80 | 2,03 | 3,022 | 4,15 | 15,97 |
| | 0,25 | 5,34 | 8,32 | 2,34 | 3,326 | 4,25 | 15,89 |
| | 0,75 | 4,88 | 9,24 | 2,15 | 2,546 | 4,14 | 15,92 |
| $3{,}96.10^{-3}$ | 0,50 | 4,98 | 9,04 | 2,9 | 2,73 | 4,36 | 16,10 |
| | 0,25 | 5,30 | 8,40 | 3,55 | 3,03 | 4,64 | 16,07 |
| | 0,75 | 4,76 | 9,58 | 2,45 | 2,452 | 4,19 | 16,22 |
| $4{,}95.10^{-3}$ | 0,50 | 4,96 | 9,10 | 3,32 | 2,630 | 4,48 | 16,20 |
| | 0,25 | 5,44 | 8,12 | 4,25 | 2,940 | 4,93 | 15,99 |

Les différentes valeurs de — log s nous permettent de déterminer une moyenne :

$$-\log s = 15{,}9 \text{ à } 25^\circ C$$

— *Application à $Co^{2+}$ :*

| $C_o$ | n | pH | $2(pk_a - pH)$ | $v_{cm3}$ | $-\log\frac{nVC_o}{V+v}$ | $-2\log(Cd\frac{V+v}{V} - 2(1-n)C_0)$ | $-\log s$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0,75 | 5,30 | 8,40 | 1,75 | 3,11 | 4,02 | 15,53 |
| $1,07.10^{-3}$ | 0,50 | 5,38 | 8,24 | 1,97 | 3,29 | 4,06 | 15,59 |
| | 0,25 | 5,58 | 7,84 | 2,20 | 3,59 | 4,11 | 15,54 |
| | 0,75 | 5,22 | 8,56 | 2,00 | 2,93 | 4,04 | 15,53 |
| $1,60.10^{-3}$ | 0,50 | 5,38 | 8,24 | 2,35 | 3,12 | 4,10 | 15,46 |
| | 0,25 | 5,52 | 7,96 | 2,70 | 3,42 | 4,18 | 15,56 |
| | 0,75 | 5,18 | 8,64 | 2,10 | 2,81 | 4,06 | 15,51 |
| $2,14.10^{-3}$ | 0,50 | 5,29 | 8,42 | 2,55 | 2,99 | 4,16 | 15,57 |
| | 0,25 | 5,59 | 7,82 | 3,06 | 3,30 | 4,26 | 15,38 |
| | 0,75 | 5,01 | 8,98 | 2,65 | 2,52 | 4,15 | 15,65 |
| $4,28.10^{-3}$ | 0,50 | 5,19 | 8,62 | 3,60 | 2,70 | 4,38 | 15,70 |
| | 0,25 | 5,53 | 7,94 | 4,55 | 3,01 | 4,70 | 15,65 |
| | 0,75 | 4,92 | 9,16 | 2,35 | 2,42 | 4,22 | 15,80 |
| $5,35.10^{-3}$ | 0,50 | 5,16 | 8,68 | 3,22 | 2,60 | 4,55 | 15,83 |
| | 0,25 | 5,60 | 7,80 | 4,05 | 2,91 | 5,11 | 15,82 |

d'où la valeur moyenne :

$$-\log s = 15,6 \text{ à } 25° \text{ C}$$

IV. 2 - 2) *Deuxième cas : $Me^{2+}$ en excès par rapport à DTM* fig. 16

Le tracé de telles courbes, tant dans le cas de $Ni^{2+}$ que dans le cas de $Co^{2+}$, nous permet de confirmer les résultats obtenus pour les produits de solubilité des hydroxydes et des complexes dans le milieu considéré.

En adoptant les mêmes notations que dans les paragraphes précédents, et en appelant respectivement s et s' les produits de solubilité de $Me(OH)_2$ et de $MeR_2$, nous pouvons par exemple calculer les valeurs du pH en P (demi-formation du complexe) et en M (demi-formation de l'hydroxyde) :

— *Calcul du pH en P :*

$$[Me^{2+}]\,[R^-]^2 = s'$$

$$[R^-] = k_a \frac{[DTM] + [HR]}{[H^+]}$$

$$[DTM] + [HR] = \left( C_d - [R^-] - \frac{C_d}{2} \right) \frac{V}{V+v_p}$$

$$[Me^{2+}] = C_o \frac{v_D - v_P}{v_D - v_A} \frac{V}{V + v_p}$$

en désignant par V le volume initial de solution, et par $v_P$ et $v_D$ les volumes de soude nécessaires pour aboutir aux points P et D de la courbe.

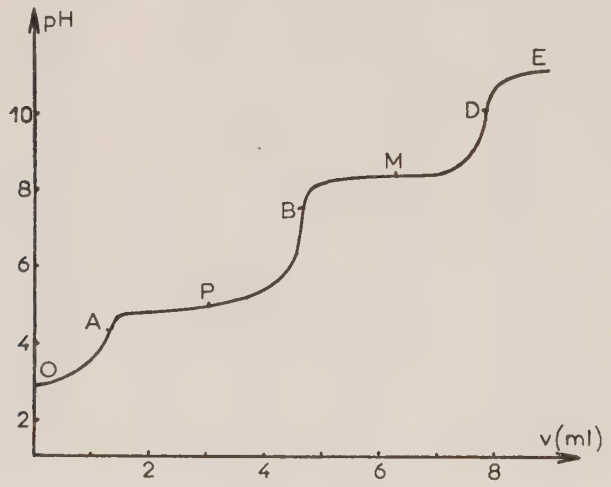



Figure 16. - *Neutralisation par NaOH d'une solution à 30 % THF contenant $NaClO_4$ M, $[Ni^{2+}] = 0{,}99.10^{-2}$, $[DTM] = 10^{-2}$ et $HClO_4$ $10^{-3}$ N.*
OA : *neutralisation de l'acidité libre,*
AB : *formation du complexe $MR_2$,*
BD : *formation de l'hydroxyde $Me(OH)_2$,*
DE : *soude en excès.*

Ces relations nous amènent à :

$$[H^+] = \frac{k_a}{[R^-]} \frac{V}{V+v_P} \left( \frac{C_d}{2} - [R^-] \right)$$

$$\text{avec } [R^-] = \sqrt{\frac{s' (V+v_P)(v_D - v_A)}{C_o V (v_P - v_A)}}$$

— *Calcul du pH en M :*

$$[Me^{2+}] [OH^-]^2 = s,$$

soit, avec $[H^+]\,[OH^-] = 10^{-14}$

$$\text{et} \quad [Me^{2+}] = \frac{1}{2}\left(C_o - \frac{C_d}{2}\right)\frac{V}{V+v_M}$$

$$[H^+] = 10^{-14}\sqrt{\frac{V\left(C_o - \frac{C_d}{2}\right)}{2(V+v_M)s}}$$

L'application de ces calculs aux cas de $Ni^{2+}$ et $Co^{2+}$ nous donne des résultats qui concordent avec ceux de l'expérience avec un écart relatif de l'ordre de 1 %.

*Exemple 1 :* $Me^{2+} = Ni^{2+}$

$C_o = 0{,}99.10^{-2}$
$C_d = 10^{-2}$

*Calcul pour P :*

$[R^-] = 10^{-6{,}81}$ d'où $[H^+] = 10^{-5{,}01}$
Soit pH = 5,01
pH mesuré = 4,95

*Calcul pour M,* avec $[H^+]\,[OH^-] = 10^{-14}$
$[Me^{2+}] = 10^{-2{,}66}$ d'où $[OH^-] = 10^{-5{,}82}$
soit pH = 8,18
pH mesuré = 8,24

*Exemple 2 :* $Me^{2+} = Co^{2+}$

$C_o = 1{,}07.10^{-2}$
$C_d = 10^{-2}$

*Calcul pour P :*

pH = 5,15
pH mesuré = 5,10

*Calcul pour M :*

pH = 8,43
pH mesuré = 8,50

## IV. 3 - *EVALUATION DES CONSTANTES DE DISSOCIATION DES COMPLEXES Ni-DTM ET Co-DTM à 25° C.*

Nous avons vu (IV. 2) que $K_D = \frac{s}{\sigma}$. En admettant que les courbes de neutralisation utilisées précédemment nous permettent d'estimer $\sigma$, nous en déduirons $K_D$.

Au voisinage de A, le changement de pente de courbe de neutralisation correspond au début de la réaction

$$Me^{2+} + 2\,R^- \rightleftarrows MeR_2 \downarrow$$

La connaissance du produit de solubilité s' de $MeR_2$ nous permet de calculer, dans des conditions données, le pH de début de précipitation du complexe.

Le volume de soude ajouté entre A et ce début de précipitation nous permet de calculer la concentration en complexe atteinte avant précipitation, d'où $\sigma$.

Tant dans le cas de $Ni^{2+}$ que dans celui de $Co^{2+}$, nous pouvons estimer de cette façon que $\sigma$ est de l'ordre de $10^{-4,5}$, d'où les valeurs approximatives :

$$K_D\ Ni-(DTM)_2 = 10^{-11,9}$$

$$K_D\ Co-(DTM)_2 = 10^{-11,1}$$

Ces valeurs ne peuvent être qu'approximatives étant donné le manque de précision dans la détermination de $\sigma$. Toutefois, leur concordance avec les résultats de la spectrophotométrie est satisfaisante.

En conclusion, la potentiométrie nous a permis des mesures de produits de solubilité avec une dispersion des résultats assez faible. Nous mettons ainsi en évidence des produits de solubilité environ 100 fois plus faibles pour les complexes avec DTM que pour les hydroxydes, ce qui explique les très faibles concentrations (de l'ordre de $10^{-5}$) que nous avons dû utiliser en spectrophotométrie pour avoir des solutions limpides contenant $Ni^{2+}$ ou $Co^{2+}$ et DTM.

## *CHAPITRE V*

# PRÉPARATION, ANALYSE ET FORMULE DES COMPLEXES DE $Co^{2+}$ ET $Ni^{2+}$ AVEC LE (DITHÉNOYL-2) MÉTHANE

Pour compléter l'étude de la formation et de la stabilité des complexes de $Ni^{2+}$ et $Co^{2+}$ avec le (dithénoyl-2) méthane, il nous a paru utile d'isoler ces complexes afin de pouvoir les analyser et de préciser leurs formules.

## V. 1 - *PRÉPARATION DES COMPLEXES*

Nous avons utilisé une méthode analogue à celle décrite par Van Uitert et Fernélius [14] pour les complexes du thénoyl-furoyl méthane dans un milieu à 75 % de dioxanne.

Dans une solution de tampon 7 contenant $0{,}5.10^{-3}$ mole de $NiCl_2$ ou $CoCl_2$, nous introduisons $1{,}1.10^{-3}$ mole de DTM en solution dans du THF fraîchement distillé, de telle sorte que le milieu final soit à 30 % de THF. Ces concentrations correspondent à un excès de 10 % de DTM en supposant la formation d'un complexe de la forme $Me(DTM)_2$.

Il apparaît immédiatement un précipité jaune-vert dans le cas de $Ni^{2+}$ et orangé dans le cas de $Co^{2+}$. Ces précipités, solubles dans le THF mais très peu solubles dans le milieu à 30 % ont un aspect amorphe [15] à l'examen microscopique, mais leur recristallisation dans le méthanol donne des cristaux bien définis (fig. 17).

La filtration des précipités est longue, mais semble plus facile après un repos de 24 heures.

Afin d'estimer la « quantitativité » de la réaction, nous avons filtré les précipités sur verre fritté taré, et après léger lavage avec un mélange eau-THF (30 %), puis à l'eau, nous avons séché les complexes sous vide phosphorique à température ordinaire.

Dans d'autres essais, nous avons séché les complexes sous vide à 100° C, ce qui nous a permis de mettre en évidence une perte de masse importante que nous avons pu attribuer au départ de deux molécules d'eau.

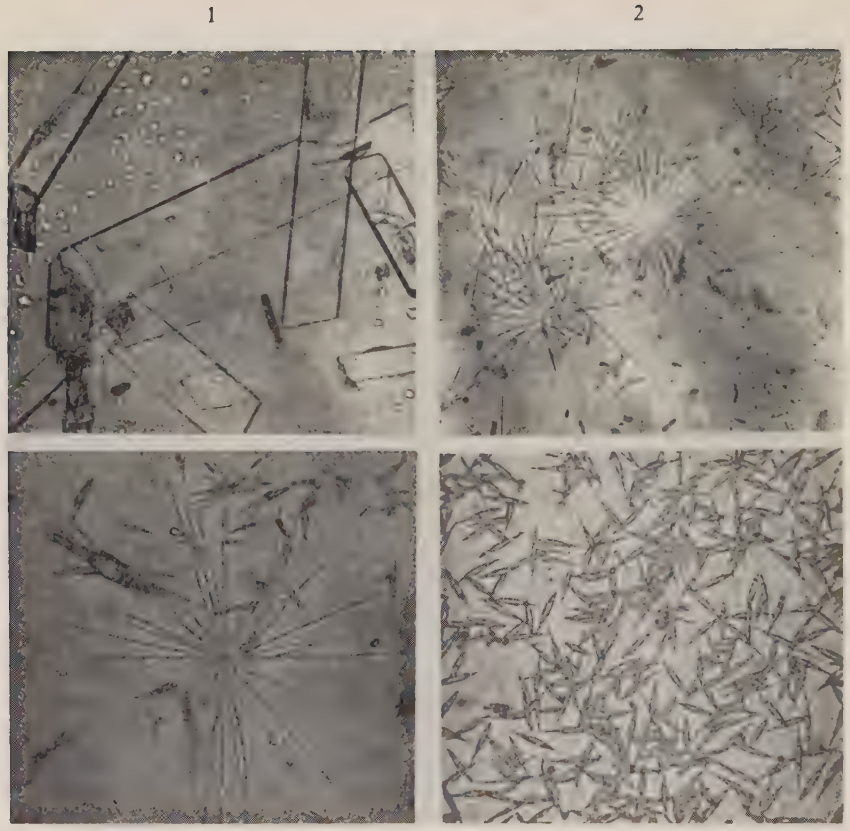


Figure 17. - 1 - *(Dithénoyl-2) méthane G = 250*
2 - *$Ni(DTM)_2, 2H_2O$ G = 500*
3 - *$Co(DTM)_2, 2H_2O$ G = 500*
4 - *$Co(DTM)_2, 2H_2O$ G = 500*

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

| Masse de $Me^{2+}$ (mg) | | Masse du précipité (mg) | |
|---|---|---|---|
| $Ni^{2+}$ | $Co^{2+}$ | séchage sous vide à temp. ordinaire | séchage sous vide à 100° C |
| 29,3 | | 281,8 | |
| 29,3 | | | 262,9 |
| | 29,4 | 281,9 | |
| | 29,4 | | 262,9 |

Nous constatons avec une précision de l'ordre de 1 % que les masses obtenues correspondent à la formation de complexes $Me(DTM)_2$, 2 $H_2O$ après séchage sous vide phosphorique à température ordinaire, et à $Me(DTM)_2$ après séchage sous vide à 100° C. Les valeurs trouvées sont toutes par défaut, ce qui s'explique par la légère solubilité des complexes dans le mélange eau-THF à 30 %.

## V. 2 - *ANALYSE DES COMPLEXES*

Carbone et hydrogène ont été dosés par microanalyse organique.

Ni et Co ont été dosés après calcination en capsule de platine au four et mise en solution acide des oxydes :

— gravimétrie (diméthylgloxime) et volumétrie (EDTA) pour Ni
— gravimétrie (pyridine-thiocyanate) et volumétrie (EDTA) pour Co
— colorimétrie par l'éthylènediamine [16] pour Ni et Co.

| Complexes anhydres | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | | C % | H % | Me % |
| $Ni(DTM)_2$ | calculé | 49,93 | 2,65 | 11,10 |
| | trouvé | 49,94 | 2,71 | 11,08 |
| $Co(DTM)_2$ | calculé | 49,91 | 2,65 | 11,14 |
| | trouvé | 49,95 | 2,64 | 11,07 |
| Complexes hydratés | | | | |
| | | C % | H % | Me % |
| $Ni(DTM)_2$ $2H_2O$ | calculé | 46,74 | 3,18 | 10,40 |
| | trouvé | 46,81 | 3,26 | 10,26 |
| $Co(DTM)_2$ $2H_2O$ | calculé | 46,72 | 3,18 | 10,42 |
| | trouvé | 46,80 | 3,23 | 10,51 |

Ces analyses constituent une première confirmation des formules attribuées aux complexes par analogie avec celles proposées par de nombreux auteurs dans le cas d'autres β-dicétones.

## V. 3 - *QUELQUES PROPRIÉTÉS DES COMPLEXES PRÉPARÉS*

### V. 3 - 1) *Solubilité*

Nous avons tenté de déterminer la solubilité σ à température ordinaire des complexes formés par $Ni^{2+}$ et $Co^{2+}$ avec le (dithénoyl-2) méthane.

Ces essais nous ont amenés aux résultats suivants, obtenus par évaporation à sec de volumes connus de solutions saturées à température ordinaire dans les différents solvants considérés.

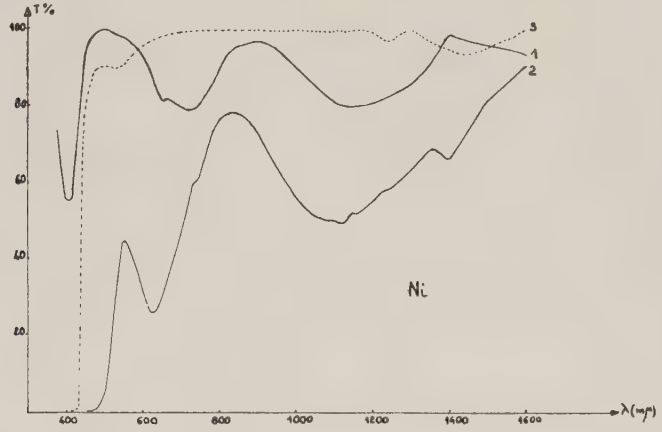



Figure 18. - 1 - *spectre d'absorption d'une solution de* $[Ni^{2+}] = 0{,}5.10^{-2}$
2 - *spectre d'absorption d'une solution de* $[NiR_2] = 0{,}5.10^{-2}$
3 - *spectre d'absorption d'une solution dans le THF de* $[DTM] = 10^{-2}$.

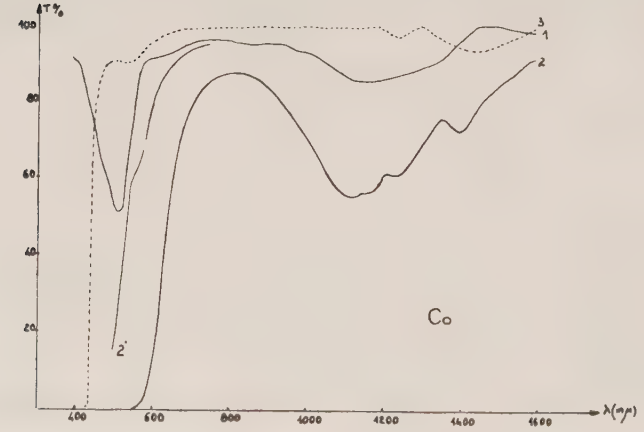



Figure 19. - 1 - } *comme la précédente en remplaçant* $Ni^{2+}$ *par* $Co^{2+}$.
2 - }
3 - }

| Solvant | solubilité (moles/1) $CoR_2, 2H_2O$ | $NiR_2, 2H_2O$ |
|---|---|---|
| THF anhydre | très soluble ($\simeq$0,2 M) | très soluble ($\simeq$0,2 M) |
| THF 90 % | $10^{-2}$ | $10^{-2}$ |
| THF 80 % | $4.10^{-3}$ | $2{,}5.10^{-3}$ |
| THF 60 % | $1{,}5.10^{-3}$ | $10^{-3}$ |
| THF 30 % | $10^{-4}$ | $10^{-4}$ |
| $H_2O$ | non mesurable | non mesurable |
| Ethanol 95 % | très faible | très faible |
| Méthanol | $2{,}5.10^{-2}$ | $2.10^{-2}$ |
| Acétone | $5.10^{-3}$ | $0{,}7.10^{-3}$ |
| Benzène | très faible | très faible |
| Chloroforme | $10^{-3}$ | $0{,}5.10^{-3}$ |

V. 3 - 2) *Fusion*

Au banc de Koffler, les complexes ne présentent pas de point de fusion net. Partant des complexes séchés sous vide phosphorique à température ordinaire, (complexes hydratés), une élévation de température se traduit par un changement de coloration vers 130-150° C (déshydratation) puis une décomposition progressive vers 200-250° C.

V. 3 - 3) Solubles dans le THF anhydre, les complexes étudiés peuvent être caractérisés par leurs spectres d'absorption (fig. 18 et 19) qui, comparés aux spectres de DTM et de $Co^{2+}$ ou $Ni^{2+}$, traduisent bien les colorations beaucoup plus intenses des solutions de complexes que des solutions de $Co^{2+}$ ou $Ni^{2+}$.

## V. 4 - *ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DES COMPLEXES*

Nous avons réalisé sur thermobalance Adamel l'étude de la déshydratation des complexes $NiR_2, 2H_2O$ et $CoR_2, 2H_2O$. Les courbes obtenues sont toutes deux du type de celle représentée figure 20 et nous permettent d'obtenir les résultats suivants :

*Cas de $CoR_2, 2H_2O$ :*

Masse initiale à 20° C : 713,1 mg. Variation de masse au point anguleux de la courbe (150° C) : 47,1 mg soit *2,08 moles d'eau par mole de complexe.*

*Cas de $NiR_2$, $2\,H_2O$ :*

Masse initiale à 20° C : 731,0 mg. Variation de masse à 150° C : 45,2 mg, soit *1,93 mole d'eau par mole de complexe.*

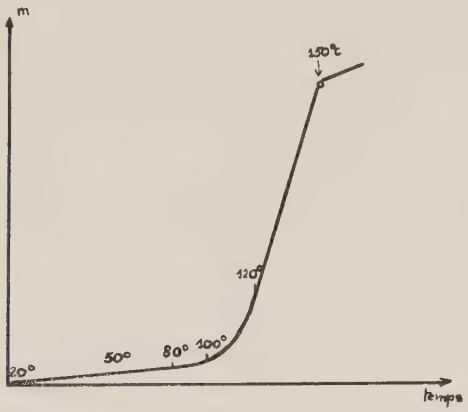



Figure 20. - *Thermogravimétrie du complexe $NiR_2$, $2H_2O$.*

V. 5 - La présence d'eau de constitution dans les complexes séchés sous vide phosphorique à température ordinaire est confirmée par spectrophotométrie infrarouge. En effet, les spectres de ces produits solides (pastilles comprimées dans le KBr) montrent (fig. 21) une absorption à 3.300 $cm^{-1}$, voisine du maximum à 3.080 $cm^{-1}$ dû au noyau thiophène.

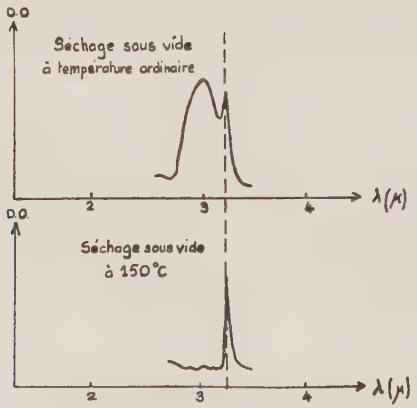



Figure 21.

Par contre, les spectres des complexes séchés sous vide à 100° C, enregistrés dans les mêmes conditions mettent en évidence (fig. 21) la disparition de l'absorption à 3.300 $cm^{-1}$ qui provenait de l'eau de constitution.

*Nota.* — L'étude détaillée des spectres infrarouges du (dithénoyl-2) méthane, de ses complexes avec $Co^{2+}$ et $Ni^{2+}$ et de ses produits de réduction sera présentée dans la troisième partie de notre travail.

En conclusion, le (dithénoyl-2) méthane donne avec les ions $Ni^{2+}$ ou $Co^{2+}$ un complexe hydraté : (Ni ou Co) $(DTM)_2$ $2\,H_2O$, et un complexe anhydre : (Ni ou Co)$DTM_2$ Ces complexes se forment très facilement et leur très faible solubilité dans un milieu à 30 % de THF rend leur formation pratiquement quantitative.

*DEUXIÈME PARTIE*

# POLAROGRAPHIE ET RÉDUCTION ELECTROCHIMIQUE DU (DITHÉNOYL-2) MÉTHANE

*Plan*

I. Etude du mécanisme de la réduction électrochimique

II. Réduction électrochimique préparative

*CHAPITRE I*

# ETUDE POLAROGRAPHIQUE DE LA RÉDUCTION DU (DITHÉNOYL-2) MÉTHANE SUR MICRO-ELECTRODE A GOUTTES DE MERCURE

## I. 1 - *GÉNÉRALITÉS* [17] : *Détermination du mécanisme d'une réduction électrochimique*

Le système redox correspond à un composé organique R, mettant en jeu z protons et n électrons, s'écrit :

$$R + zH^+ + ne \rightleftarrows RHz^{(z-n)+}$$

*En supposant qu'il s'agisse d'un système rapide,* à 25° C, le potentiel E de la microélectrode est lié aux concentrations des différentes espèces à son niveau (représentées par les indices ($[\ ]_o$) par :

$$E = E_o + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{[R]_o\ [H^+]_o^z}{[RHz]_o}$$

En solution tamponnée, $[H^+]_o = [H^+]$ est une constante dont la valeur est la même en tout point de la solution, et

$$E = E_o + \frac{0{,}059\ z}{n} \log [H^+] + \frac{0{,}059}{n} \log \frac{[R]_o}{[RHz]_o}$$

D'autre part, d'après la loi de Fick et dans l'hypothèse de Nernst, le courant de diffusion dû à la réduction électrochimique de l'espèce R est proportionnel à la différence $[R] - [R]_o$ entre les concentrations de R dans la solution et sur l'électrode :

$$i_R = - k_R ([R] - [R]_o) \quad (k_R = \text{constante positive})$$

Quand $[R]_o$ tend vers zéro (E suffisamment négatif), i tend vers une valeur limite $i_l^R = - k_R [R]$.

De même, le courant de diffusion d'oxydation de RHz s'exprime par $i_{RHz} = k_{RHz} ([RHz] - [RHz]_o)$ qui tend vers une limite $i_l^{RHz} = k_{RHz} [RHz]$ quand E devient suffisamment positif.

Calculant $[R]_o$ et $[RHz]_o$ en fonction de i, $i_l^R$ et $i_l^{RHz}$, l'expression de E devient :

$$E = E_o + \frac{0,059}{n} \log \frac{k_{RHz}}{k_R \cdot k^z_{H^+}} - \frac{0,059\, z}{n} pH + \frac{0,059}{n} \log \frac{i - i_l^R}{i_l^{RHz} - i}$$

Dans l'étude polarographique qui nous intéresse, l'espèce R (DTM) est seule en solution, donc, en posant

$$E_1 = E_o + \frac{0,059}{n} \log \frac{k_{RHz}}{k_R k^z_{H^+}},$$

$$E = E_1 - \frac{0,059\, z}{n} pH + \frac{0,059}{n} \log \frac{i_l^R - i}{i}$$

La courbe $i = f(E)$ de réduction est alors caractérisée par un potentiel de demi-vague $E_{1/2} = E_1 - \frac{0,059\, z}{n} pH$ dont les variations en fonction du pH permettent de déterminer le rapport $\frac{z}{n}$ si l'hypothèse de départ (système rapide) est vérifiée.

Si le système considéré est rapide, le potentiel de demi-vague est indépendant de la concentration de R à pH constant. On peut confirmer le fait qu'un système est rapide en vérifiant la validité de l'équation

$$E = E_{1/2} + \frac{0,059}{n} \log \frac{i_l^R - i}{i},$$

par un tracé de la courbe expérimentale $E = f(\log \frac{i_l^R - i}{i})$ qui doit être une droite de pente $\frac{0,059}{n}$. Il est indispensable de connaître n pour pouvoir tirer une conclusion de cette étude, d'où la nécessité de le mesurer par coulométrie ; notons toutefois que la mesure coulométrique de n peut donner une valeur qui ne concorde pas avec le nombre d'électrons mis en jeu par la réaction électrochimique étudiée. Par exemple, si le produit réduit se dismute en régénérant une partie du produit de départ, par un mécanisme du type : $A + ne \rightleftarrows B$,

suivi de la dismutation $2B \rightleftarrows A + C$, la coulométrie donnera une valeur supérieure à celle de n.

Enfin, la certitude de la formule du produit de réduction supposé peut être acquise par la préparation électrochimique et la caractérisation du produit de réduction.

Avant d'exposer notre étude de la réduction électrochimique du (dithénoyl-2) méthane, nous résumons les résultats obtenus par différents auteurs dans des cas analogues.

## I. 2 - *POLAROGRAPHIE DES β-DICÉTONES*

L'étude polarographique de certaines β-dicétones a été réalisée par différents auteurs dans des milieux partiellement aqueux contenant comme solvant organique de l'éthanol [18, 19, 20], du (méthoxy-2) éthanol [18], du dioxanne [18], de la pyridine [21]. Ces études avaient pour objet de comparer les réactivités redox de différentes cétones [22] ou d'étudier les complexes formés avec le cuivre [18, 21] ou enfin une étude du mécanisme de la réduction électrochimique [19, 20, 23].

L'étude polarographique du dibenzoylméthane [20, 23] et de la thénoyltrifluoroacétone [19] semblent s'accorder pour faire intervenir en milieu acide, une réduction mettant en jeu 1 proton et 1 électron :

$$R-CO-CH_2-CO-R + H^+ + e \rightleftarrows R-\underset{\cdot}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}-CH_2-CO-R,$$

puis dimérisation du radical avec formation d'un pinacol :

$$2.\quad R-\underset{\cdot}{\overset{OH}{\overset{|}{C}}}-CH_2-CO-R \longrightarrow \begin{matrix} R-\overset{OH}{\overset{|}{C}}-CH_2-CO-R \\ | \\ R-C-CH_2-CO-R \\ | \\ OH \end{matrix}$$

L'étude en milieu plus alcalin de la thénoyltrifluoroacétone (TTA) [19] montre l'apparition d'une deuxième vague de réduction qui correspondrait en partie à la réduction en carbinol du radical précédent :

$$R-\overset{OH}{\overset{|}{C}}-CH_2-CO-R + H^+ + e \rightleftarrows R-CHOH-CH_2-CO-R$$

et en partie à la réduction de l'acéthylthiophène formé par hydrolyse alcaline de TTA, d'autant plus que le pH est plus élevé.

A pH croissant, la première vague de TTA passe par un maximum qui serait dû à la compétition entre l'augmentation du taux d'énol qui favorise la réduction du CO en $\alpha$ et l'hydrolyse alcaline de TTA.

En milieu très alcalin (pH = 12) la seconde vague subsiste seule, elle serait due simultanément :

à la réduction de l'acétylthiophène

à la réduction du CO en $\alpha$

à la formation de carbinol.

Notons que dans les articles cités, nous n'avons trouvé aucune précision quant aux méthodes de mesure et même le plus souvent aucune valeur indiquée pour le pH. Par ailleurs, les produits de réduction présumés n'ont pas été isolés.

Notre étude de la réduction électrochimique du (dithénoyl-2) méthane comporte le tracé des courbes intensité-potentiel pour différents pH ; leur analyse après mesure de n et enfin l'étude des déplacements de $E_{1/2}$ en fonction du pH.

## I. 3 - *POLAROGRAPHIE DU (DITHÉNOYL-2) MÉTHANE*

Utilisant un polarographe enregistreur MECI.LX. équipé d'une microélectrode à gouttes de mercure et d'une électrode de référence au calomel saturé, nous avons étudié des solutions de DTM $10^{-3}$ M contenant 30 % de THF, $NaClO_4$ M et un mélange tampon 0,1 M. Le pH de chacune des solutions polarographiées a été mesuré comme indiqué dans la première partie.

La figure 22 rassemble les polarogrammes obtenus pour différents pH et pour une concentration $10^{-3}$ en (dithénoyl-2) méthane.

La comparaison de ces polarogrammes nous amène à envisager trois domaines de pH qui correspondent chacun à un type de courbe $i = f(E)$ :

I. 3 - 1) En milieu de pH inférieur à 4,5, une seule vague de réduction est observée. Correction faite du courant résiduel, cette vague bien définie présente un palier de diffusion parallèle à l'axe des potentiels dont la hauteur est proportionnelle à la concentration en dicétone $i_d = k_d C_d$. Son potentiel de demi-vague est indépendant de la concentration, pour un pH donné.

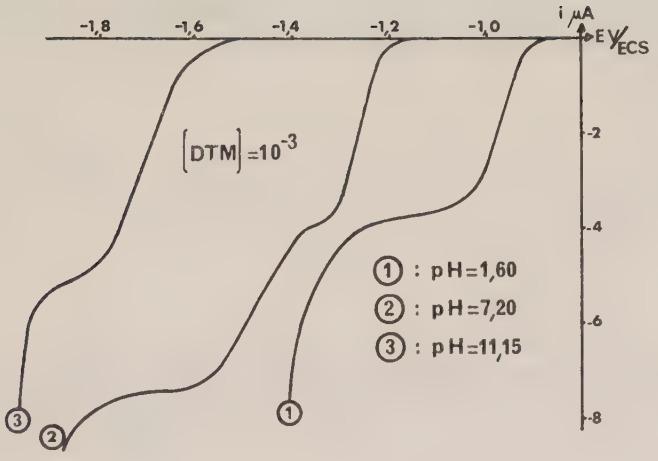



Figure 22. - *Polarogrammes de solutions de (dithénoyl-2) méthane à différents pH.*

A pH croissant de 1 à 4,5, le potentiel de demi-vague devient de plus en plus négatif et sa variation est linéaire :

$$\frac{\Delta (E_{1/2})}{\Delta (pH)} = 0{,}060 \pm 0{,}002$$

(moyenne de 10 essais indépendants, représentant 60 polarogrammes), donc

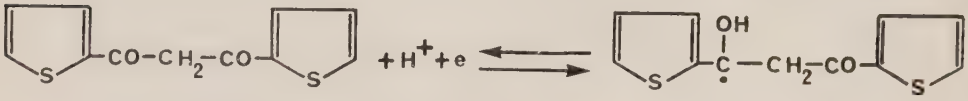
$$\frac{z}{n} = 1 \quad \text{si le système est rapide}$$

Utilisant une cathode de platine amalgamée, nous avons réduit à potentiel contrôlé (annexe expérimentale, page 123) différentes solutions identiques aux solutions polarographiées, en enregistrant les variations du courant d'électrolyse i en fonction du temps.

Les courbes $i = f(t)$ obtenues nous ont permis de mesurer la quantité d'électricité nécessaire à la réduction d'une masse déterminée de dicétone, d'où la valeur de n. Les 10 essais réalisés conduisent à des valeurs de n comprises entre 0,93 et 1,07, d'où $n = 1$ .

L'analyse logarithmique $E = f \log \frac{i_1 - i}{i}$ des vagues obtenues se traduit par des droites dont la pente est comprise entre 0,056 et 0,063, donc *il s'agit d'un système rapide puisque n = 1.*

*La réduction électrochimique de DTM en milieu acide est donc rapide, elle fait intervenir 1 proton et 1 électron,* ce qui confirme les résultats publiés pour le dibenzoylméthane et TTA, et peut s'écrire par analogie :



Cette conclusion est confirmée par réduction à potentiel contrôlé : le polarogramme d'une solution acide de (dithénoyl-2) méthane est représenté par la courbe 1 figure 23. Par réduction sur cathode de mercure au potentiel $E_1$, cette courbe se déforme pour prendre successivement les aspects 2, 3, 4, 5, 6.

Le courant limite de réduction de DTM diminue pendant qu'apparaît une vague d'oxydation, nettement distincte, dont la hauteur tend vers un maximum atteint avant disparition complète de DTM. Cette constatation s'explique par la dimérisation du radical formé lors de la réduction électrochimique :

Ce produit ($R_1$2S) étant peu soluble dans un mélange à 30 % de THF, un précipité blanc apparaît en fin de réduction et la hauteur maximum de la vague d'oxydation correspond à une solution saturée de $R_1$2S. La différence notable entre les potentiels correspondant à la vague de réduction et à la vague d'oxydation provient simplement de ce que le produit électroactif responsable de cette dernière n'est plus le radical réduit du (dithénoyl-2) méthane. Après disparition complète de la vague de réduction de DTM (courbe 6), une oxydation au potentiel contrôlé $E_2$ fait apparaître la vague anodique, mais sans réapparition de celle de DTM, ce qui confirme les conclusions précédentes.

Enfin, les polarogrammes de $R_1 2S$ préparé par réduction électrochimique (chapitre II) sont superposables à ceux du type de la courbe 6 au même pH.

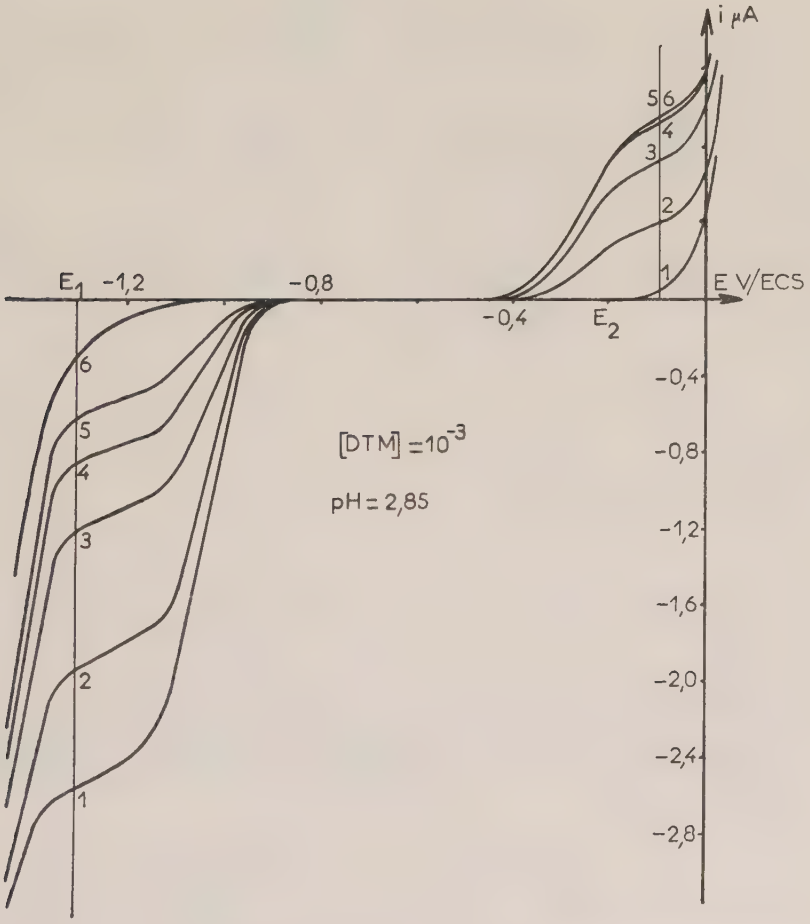



Figure 23. - *Déformation de la courbe i = f(E) du (dithénoyl-2) méthane par électrolyse à potentiel contrôlé.*

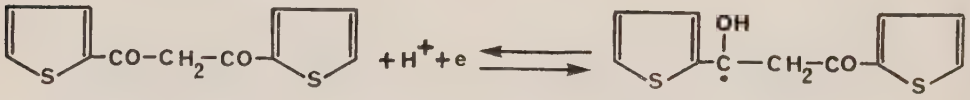
Nous avons étudié l'influence du temps de chute des gouttes de mercure sur $i_l$ pour une valeur donnée de la concentration $C_d$ : h étant la hauteur de chute du mercure et pour des temps de chute compris entre 2 et 5 secondes, $i_l$ varie en fonction linéaire de $\sqrt{h}$, ce qui confirme le fait que les courants mesurés sont bien des courants de diffusion pure [24, 25].

Enfin l'application de l'équation d'Ilkovic au courant moyen de diffusion limite

$$i = 607\ n\ C\ D^{1/2}\ m^{2/3}\ t^{1/6}$$

nous a permis de calculer D, coefficient de diffusion du (dithénoyl-2) méthane, dont la valeur est comprise entre $0{,}6.10^{-5}$ et $0{,}9.10^{-5}$ $cm^2\ s^{-1}$.

En conclusion, nous avons toutes raisons de penser que la réduction électrochimique du (dithénoyl-2) méthane en milieu acide sur cathode de mercure répond au schéma suivant :



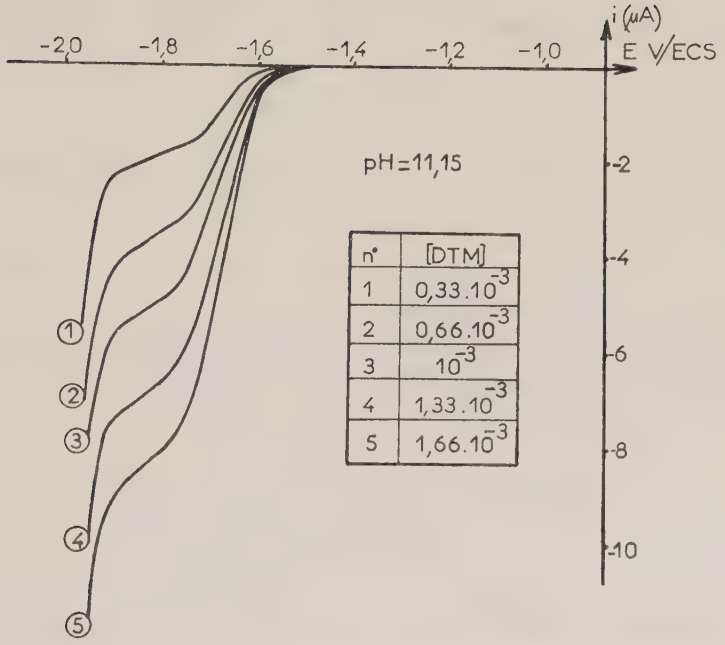
et

I. 3 - 2) En milieu de pH > 10, les polarogrammes enregistrés ne comportent plus qu'une seule vague, qui correspond nécessairement à la réduction électrochimique de l'ion énolate $R^-$, les espèces HR et DTM n'existant pratiquement plus en solution à ce pH.

La figure 24 montre que nous avons une vague de réduction dont le potentiel de demi-vague est indépendant de la concentration en produit électroactif.

Par contre, ce potentiel de demi-vague diminue en fonction du pH de la solution, mais la détermination de $\frac{\Delta(E_{1/2})}{\Delta(pH)}$ est très délicate, étant donné le petit domaine de pH dont l'étude est possible, à cause de la proximité de la courbe de réduction du support, qui empêche de faire des mesures au-delà de pH = 12, et rend les mesures difficiles.

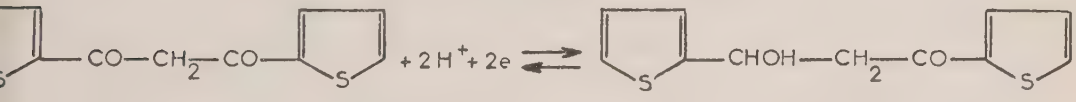
L'analyse logarithmique d'une vague permet le tracé de la courbe expérimentale $E = f(\frac{i_l - i}{i})$ qui est une droite de pente 0,08. Il s'agit donc d'un système lent en supposant que le courant soit un courant de diffusion pure.




| n° | [DTM] |
|---|---|
| 1 | $0{,}33.10^{-3}$ |
| 2 | $0{,}66.10^{-3}$ |
| 3 | $10^{-3}$ |
| 4 | $1{,}33.10^{-3}$ |
| 5 | $1{,}66.10^{-3}$ |

Figure 24. - *Courbes i = f(E) de solutions de (dithénoyl-2) méthane en milieu alcalin.*

Les hypothèses émises par les différents auteurs déjà cités pour interpréter la réduction électrochimique d'une dicétone en milieu alcalin se ramènent à un mécanisme à 2 électrons et 2 protons, qui s'écrirait dans le cas qui nous intéresse :




En admettant qu'il en soit ainsi, comme nous le confirmerons en partie dans le chapitre suivant par préparation du produit de réduction, il est normal que le potentiel de demi-vague à concentration constante en DTM varie avec le pH, mais nous devons alors considérer qu'il s'agit d'un système lent pour interpréter les valeurs de $\frac{\Delta(E_{1/2})}{\Delta(pH)}$ et de la pente de $E = f(\frac{i_l - i}{i})$.

Rappelons les résultats relatifs aux réactions électrochimiques lentes [1], en les appliquant au cas qui nous intéresse, c'est-à-dire le système :

$$R^- + 2H^+ + 2e \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} RH_2^-$$

les vitesse d'oxydation ($v_2$) et de réduction ($v_1$) ont respectivement pour expressions :

$v_1 = k_1 [R^-]_o \ [H^+]_0^2$

$v_2 = k_2 [RH_2^-]_o$, ces concentrations étant celles qui règnent sur la surface de la microélectrode.

Les constantes de vitesse $k_1$ et $k_2$ peuvent s'exprimer en fonction de la différence $E - E_o$ entre le potentiel de l'électrode et le potentiel normal du système considéré :

$$k_1 = k_o \, e^{-\frac{2\alpha F}{RT}(E - E_o)}$$

$$k_2 = k_o \, e^{\frac{2\beta F}{RT}(E - E_o)}$$

$\alpha$ et $\beta$ sont des coefficients de transfert tels que, en principe, $\sigma + \beta = 1$.

Tenant compte des conventions de signes ($i > 0$ pour une oxydation et $i < 0$ pour une réduction) et appelant S la surface de l'électrode, nous avons $i = i_{cat} + i_{an} = S(\delta_{cat} + \delta_{an})$ si $\delta$ représente la densité de courant. Or,

$$\delta_{cat} = -2Fv_1 = -2Fk_o \, e^{-\frac{2\alpha F}{RT}(E - E_o)} [R^-]_o \ [H^+]^2_o$$

$$\delta_{an} = 2Fv_2 = 2Fk_o \, e^{\frac{2\beta F}{RT}(E - E_o)} [RH_2^-]_o$$

$$i = 2FSk_o \left[ [RH_2^-]_o \, e^{\frac{2\beta F}{RT}(E - E_o)} - [R^-]_o \ [H^+]^2_o \, e^{-\frac{2\alpha F}{RT}(E - E_o)} \right]$$

Dans le cas d'un système lent, $k_o$ est très faible et on ne peut avoir un courant i notable que si l'un des termes entre crochets est très grand par rapport à l'autre, soit

*Courant de réduction, pour* $E \ll E_o$

$$i_{ox} = -2FSk_o \ [R^-]_o \ [H^+]^2_o \, e^{-\frac{2\alpha F}{RT}(E - E_o)}$$

d'où tenant compte du milieu tampon ($[H^+]$ = Cte), appelant $i_l^{R^-}$ le courant limite et considérant la température de 25° C :

$$E = E_o - \frac{0{,}059}{2\alpha} \log \frac{k_{R^-} \cdot k^2_{H^+}}{2FSk_o} - \frac{0{,}059}{\alpha} pH + \frac{0{,}059}{2\alpha} \log \frac{i - i_l^{R^-}}{i},$$

relation où $k_{R^-}$ et $k_{H^+}$ représentent les constantes de proportionnalité entre courants de diffusion et gradient de concentration (loi de Fick).

*Courant d'oxydation, pour* $E \gg E_o$

$$i_{red} = 2FSk_o [RH_2^-]_o \, e^{\frac{2\beta F}{RT}(E - E_o)}$$

$$\text{d'où} \quad E = E_o \frac{0{,}059}{2\beta} \log \frac{k_{RH2^-}}{2FSk_o} + \frac{0{,}059}{2\beta} \log \frac{i}{i_l^{RH2} - i}$$

où $k_{RH2^-}$ représente la constante de proportionnalité entre courant de diffusion et gradient de concentration.

Ces résultats se traduisent par deux vagues nettement séparées dont les potentiels de demi-vague $E^{cat}_{1/2}$ et $E^{an}_{1/2}$ ont respectivement pour expression :

$$E_{1/2}^{cat} = E_o - \frac{0{,}059}{2\alpha} \log \frac{k_{R^-} \cdot k^2_{H^+}}{2FSk_o} - \frac{0{,}059}{\alpha} pH$$

$$E_{1/2}^{an} = E_o + \frac{0{,}059}{2\beta} \log \frac{k_{RH2^-}}{2FSk_o}$$

Si nous confrontons ces résultats de calcul à ceux de l'expérience, la concordance semble satisfaisante :

— les variations de $E_{1/2}^{cat}$ en fonction du pH se traduisent par $\frac{\Delta(E_{1/2})}{\Delta(pH)} = -0{,}12$, d'où :

$$\frac{0{,}059}{\alpha} = 0{,}12 \qquad \text{soit} \quad \alpha = 0{,}5$$

— D'autre part, l'analyse logarithmique en $\log \frac{i}{i_l - i}$ conduit à une droite de pente 0,08, pour un pH constant, d'où

$$\frac{0{,}059}{2\alpha} = 0{,}08 \qquad \text{soit} \quad \alpha = 0{,}5$$

— Par réduction à potentiel contrôlé $E_3$ (figure 25), il apparaît une vague d'oxydation dont le $E_{1/2}$ est nettement différent de celui de la vague de réduction, et indépendant du pH :

$E_{1/2}^{an}$ = — 0,86 V/ECS. L'analyse logarithmique de la vague d'oxydation nous conduit à une droite

$$E = f(\log \frac{i}{i_1 - i}) \text{ dont la pente est 0,08, d'où}$$

$$\frac{0,059}{2\beta} = 0,08 \qquad \text{soit} \quad \beta = 0,5$$

— Par oxydation au potentiel contrôlé $E_4$, la vague d'oxydation disparaît et la vague de réduction réapparaît progressivement.

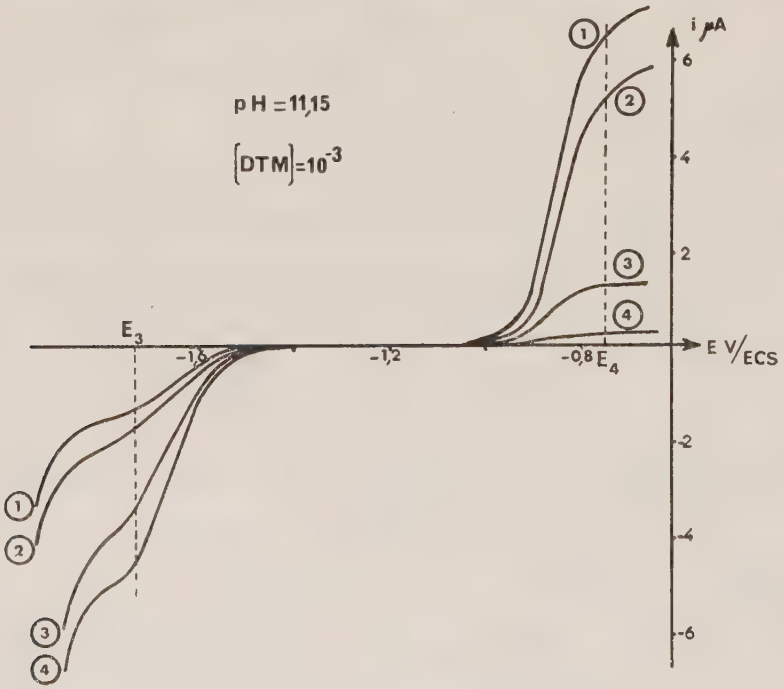



Figure 25. - *Réduction et oxydation à potentiel contrôlé d'une solution de (dithénoyl-2) méthane en milieu alcalin.*

La concordance est excellente avec la théorie ($\alpha + \beta = 1$) ceci n'est sans doute qu'une heureuse coïncidence, mais confirme quand même l'hypothèse initiale.

Nous n'avons pas pu vérifier le mécanisme supposé par électrolyse à potentiel contrôlé, le nombre d'électrons mesuré par molécule de (dithénoyl-2) méthane a toujours été supérieur à 2 (2,5 à 5 suivant la valeur du potentiel choisi pour la réduction).

En conclusion, nous sommes tentés d'admettre en milieu très alcalin une réduction électrochimique mettant en jeu 2 électrons et 2 protons sans intervention d'une rupture alcaline du (dithénoyl-2) méthane analogue à celle supposée pour la thénoyl-trifluoroacétone [19].

I. 3 - 3) *Pour des pH compris entre 4,5 et 9,5 environ,* les polarogrammes enregistrés présentent deux vagues successives (fig. 22, courbe 2). Nous désignerons respectivement par $i_1$ et $i_2$ les courants limites relatifs à la première et à la seconde vague.

*La première de ces vagues* est de même nature que la vague observée en milieu acide

— la variation de son potentiel de demi-vague en fonction du pH prolonge celle de la vague observée en milieu acide.

— son analyse logarithmique donne le même résultat ;

— la variation de $i_1$ en fonction de [DTM] est la même à pH constant et $i_1$ est le même pour une même concentration que celui de la vague unique en milieu acide (courbes 1 et 2, fig. 22) ;

— la variation de $i_1$ en fonction de $\sqrt{h}$ est la même ;

— la réduction à un potentiel contrôlé entre la première et la seconde vague donne le même produit $R_12S$ qu'en milieu acide.

L'observation des caractéristiques de la *seconde vague* nous amène à des conclusions très différentes (fig. 26) :

— son potentiel de demi-vague décroit quand la concentration en (dithénoyl-2) méthane augmente à pH constant ($\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta C}$) = 100 mV/mM—$l^{-1}$) ;

— son courant limite n'est pas en fonction linéaire de $\sqrt{h}$, h étant la hauteur de chute du mercure ;

— à concentration constante en (dithénoyl-2) méthane, son potentiel de demi-vague est pratiquement indépendant du pH et vaut 1,50 ± 0,02 V pour [DTM] = $10^{-3}$ ;

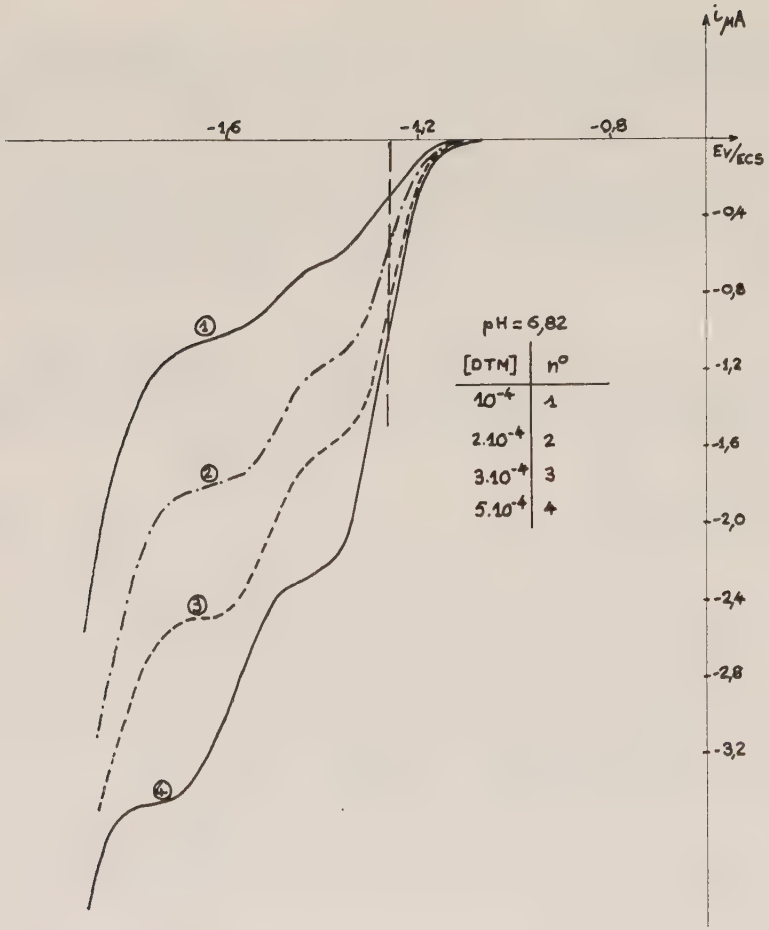



Figure 26. - *Courbes $i = f(E)$ de solutions de (dithénoyl-2) méthane en milieu neutre.*

— l'augmentation de son courant limite $i_2$ en fonction de la concentration en (dithénoyl-2) méthane est linéaire, mais beaucoup plus lente que pour le courant limite $i_1$ de la première vague (fig. 27).

Nous pouvons donc affirmer que le courant responsable de cette seconde vague n'est pas un courant de diffusion pure.

Nous avons tenté de préciser le mécanisme de cette seconde vague de réduction qui, à priori, peut être soit cinétique, soit catalytique, soit d'adsorption.

Notons d'abord qu'il ne peut s'agir d'une vague d'adsorption de DTM car elle apparaîtrait alors à un potentiel moins négatif que la vague de DTM non adsorbé.

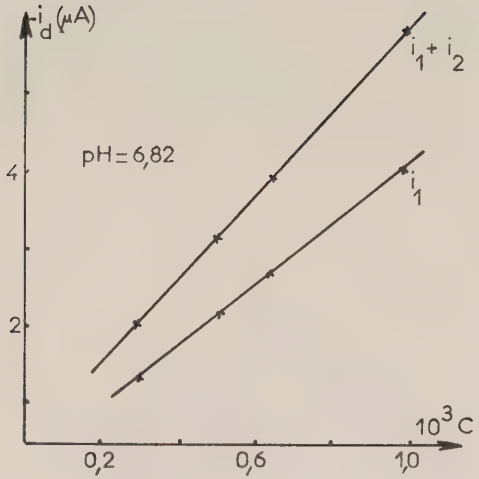



Figure 27. - *Variation des courants $i_1$ et $i_2$ avec la concentration en (dithénoyl-2) méthane.*

L'étude de l'influence de la hauteur de la chute du mercure h (fig. 28) sur les courants limites nous montre que $i_2$ est pratiquement indépendant de h, d'où l'idée d'un courant limité par un phénomène

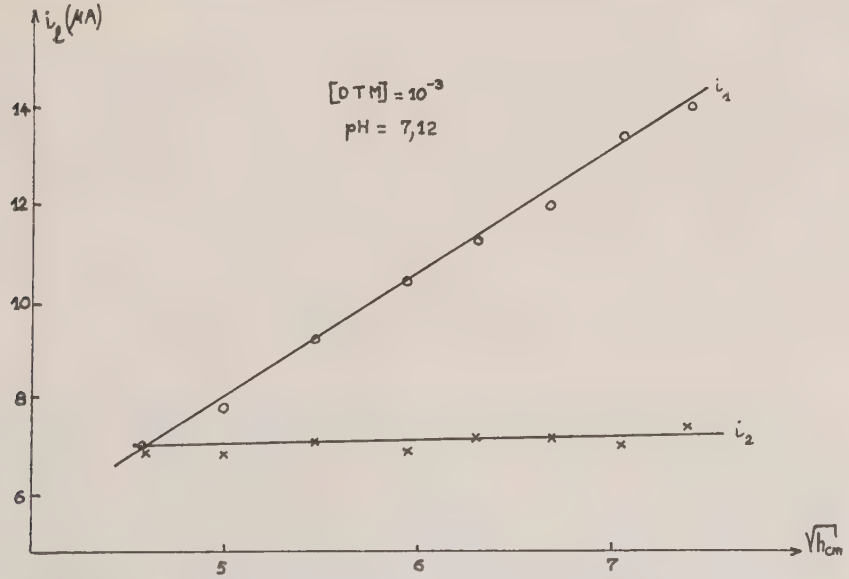



Figure 28. - *Influence de la hauteur de chute du mercure sur les courants $i_1$ et $i_2$.*

cinétique (fig. 26) car une vague d'adsorption aurait une hauteur proportionnelle à h.

A concentration constante en (dithénoyl-2) méthane, la figure 29 montre que $i_1$ est pratiquement indépendant du pH, et décroit pour disparaître au voisinage de pH = $pk_a$ ($pk_a$ = 9,5), l'espèce HR responsable de $i_1$ ayant alors disparu de la solution pour faire place à l'ion énolate $R^-$.

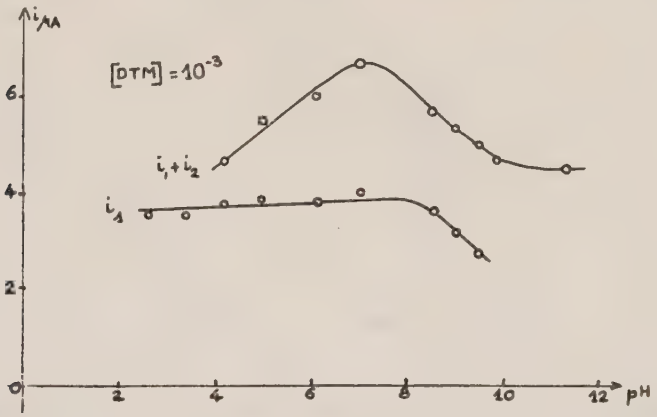



Figure 29. - *Variations de $i_1$ et $i_2$ en fonction du pH pour une solution $10^{-3}$ M de (dithénoyl-2) méthane.*

Par contre, le courant $i_2$ passe par un maximum pour pH = 7 environ, ce qui laisse supposer qu'au cas où $i_2$ serait un courant cinétique, la vitesse de la réaction déterminant ce courant serait fonction du pH. Pour des valeurs de pH > $pk_a$, la figure 29 montre que $i_2$ tend à devenir constant. Il s'agit alors du courant de réduction de $R^-$ étudié au paragraphe précédent.

A pH constant, nous avons réalisé des électrolyses à potentiel contrôlé sur cathode de mercure afin de suivre les variations de $i_1$ et de $i_2$ en fonction des quantités d'électricité mesurées.

Par électrolyse au potentiel $E_1$ = — 1,25 V (fig. 30), choisi pour ne provoquer que la première des deux réactions électrochimiques successives, la pente de la droite $i_1 = f(Q)$ (courbe 1, fig. 32) montre qu'un seul électron est consommé par molécule de (dithénoyl-2) méthane. La variation de ($i_1 + i_2$) montre que $i_2$ ne varie pratiquement pas (courbe 2, fig. 32) tant que sa mesure reste possible (la diminution de concentration en DTM par électrolyse se traduit par un rapprochement des deux vagues, rendant la mesure de $i_2$ de plus en plus délicate).

Ceci nous amène à penser que $i_2$ est dû à la réduction d'une espèce dont la concentration varie très peu alors que [DTM] diminue ; cette hypothèse confirme d'ailleurs le fait que la variation de $i_2$ en fonction de [DTM] est très lente (fig. 27).

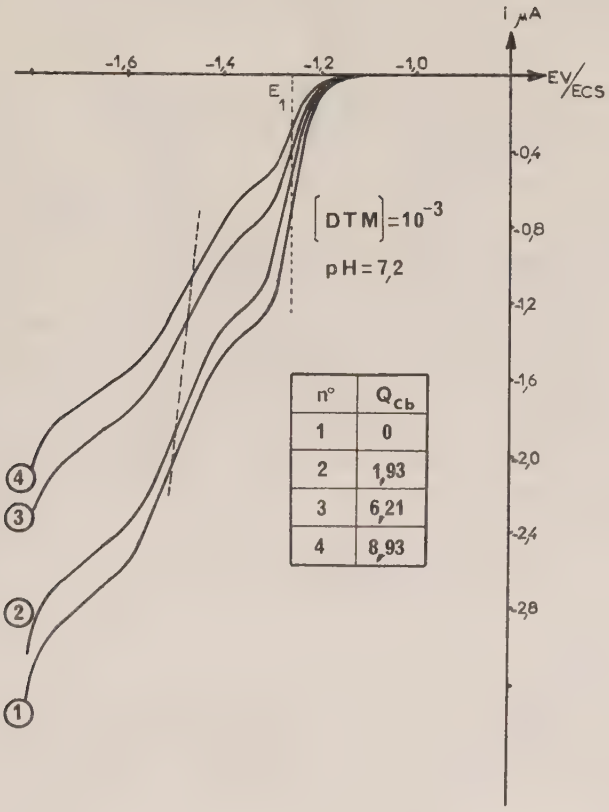



Figure 30. - *Déformation de la courbe i = f(E) par électrolyse au potentiel contrôlé $E_1$ en milieu neutre.*

Par électrolyse au potentiel $E_2 = -1{,}6$ V(fig. 31), nous observons une diminution de $i_1$ plus lente que dans le cas précédent, et la pente de $i_1 = f(Q)$ (courbe 3, fig. 32) montre qu'alors 2 électrons sont consommés par molécules de DTM. La somme $(i_1 + i_2)$ décroit un peu plus vite que $i_1$ d'abord, puis de nouveau $i_2$ reste sensiblement constant tant que sa mesure est possible, ce qui est compatible avec les résultats observés par électrolyse au potentiel $E_1$.

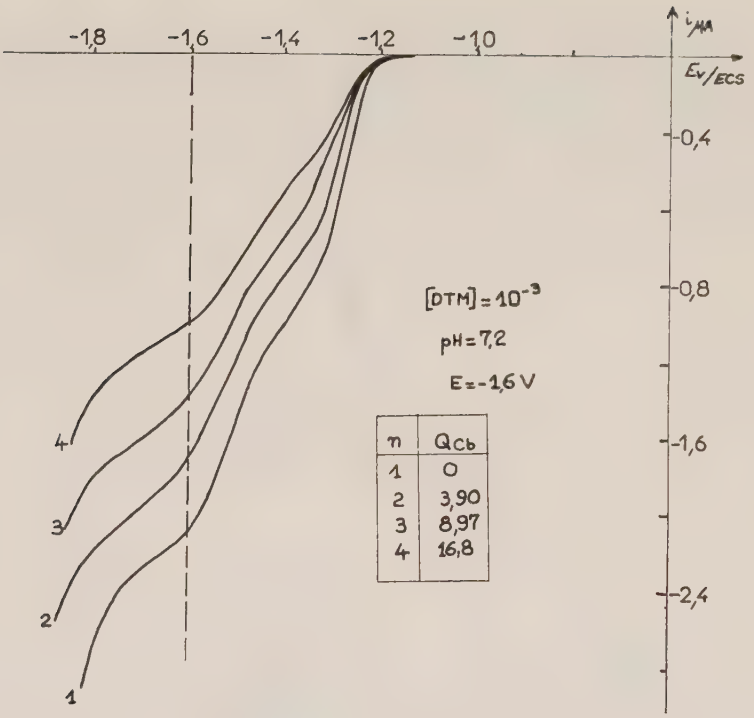



Figure 31. - *Déformation de la courbe $i = f(E)$ par électrolyse au potentiel contrôlé $E_2$ en milieu neutre.*

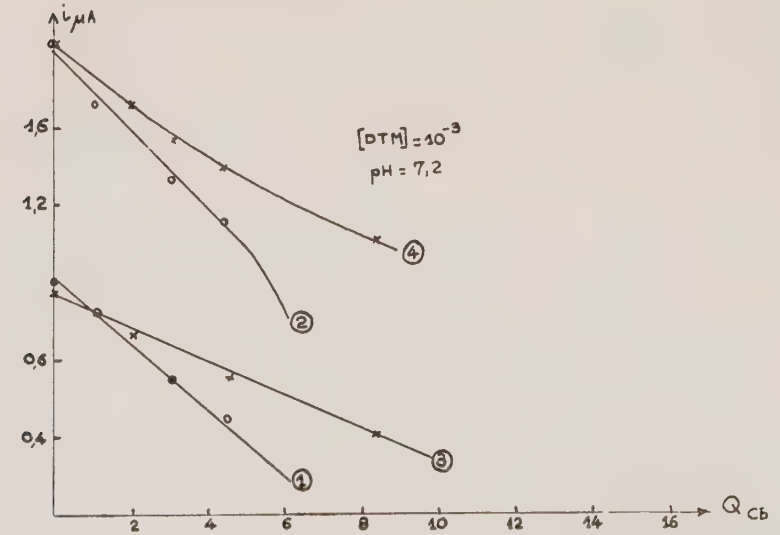



Figure 32. - *Variation des courants $i_1$ et $i_1 + i_2$ par électrolyse au potentiel contrôlé $E_1$* (courbes 1 et 2) *et au potentiel contrôlé $E_2$* (courbes 3 et 4).

En résumé, les caractéristiques de cette seconde vague, observée en milieu de pH compris entre 4,5 et 9,5, nous permettent d'avancer les idées suivantes :

— il ne s'agit pas d'une vague de diffusion

— il ne s'agit pas d'une vague correspondant à la réduction simple du radical résultant de la première phase. En effet, on aurait alors :

$HR + H^+ + e \rightleftarrows H_2R^{\cdot}$ ($1^{re}$ vague, formation du radical)

et $H_2R^{\cdot} + H^+ + e \rightleftarrows H_3R$ ($2^{me}$ vague, formation du carbinol)

Le $E_{1/2}$ de la seconde vague serait fonction du pH, alors que sa hauteur n'en dépendrait pas.

— Les variations de $i_2$ en fonction du pH, alors que $E_{1/2}$ demeure pratiquement constant, montrent que cette seconde vague n'est pas de même nature que la vague unique observée à pH $> 10$.

— L'étude de l'influence de la hauteur de mercure sur $i_2$ montre qu'il s'agit vraisemblablement d'un courant cinétique, dont l'intensité à pH constant n'augmente que très lentement avec [DTM] (fig. 28).

Aucun des mécanismes que nous avons envisagés pour interpréter ces observations ne nous a semblé entièrement satisfaisant.

*CHAPITRE II*

# RÉDUCTION ELECTROCHIMIQUE PRÉPARATIVE DU (DITHÉNOYL-2) MÉTHANE

## II. 1 - *GÉNÉRALITÉS*

Les très faibles courants mis en jeu dans le tracé des courbes intensité-potentiel ne permettent évidemment pas de produire en quantité notable les produits résultant des réactions électrochimiques.

Les mesures coulométriques décrites au chapitre précédent portaient sur des solutions identiques aux solutions polarographiées ([DTM] = $10^{-3}$) et la masse du produit réduit formé était très faible malgré un rendement très voisin de 100 %.

Pour confirmer les mécanismes avancés pour l'interprétation des vagues polarographiques, nous avons cherché à préparer en quantité notable les produits de réduction. Pour cela, plutôt que de répéter un grand nombre de fois la réduction d'un petit volume de solution diluée, nous avons tenté de mettre en œuvre des courants beaucoup plus intenses que les courants polarographiques, de façon à pouvoir faire réagir en un temps raisonnable des quantités de substance de l'ordre de 0,5 g à 1 g, ce qui implique l'emploi d'une électrode active de grande surface et une solution de produit électroactif relativement concentrée. Ces deux facteurs rendent les conditions d'électrolyse différentes de celles de la polarographie, dont les résultats ne peuvent s'appliquer qu'avec la plus grande prudence à des solutions concentrées, notamment au-delà des conditions dans lesquelles les potentiels sont indépendants des concentrations.

En particulier, si nous considérons par exemple le passage d'une réduction polarographique sur microélectrode de mercure d'une solution $10^{-3}$ M en présence d'électroyte indifférent M à une réduction sur cathode de mercure de grande surface (20 $cm^2$) d'une solution $10^{-1}$ M,

le rendement en produit réduit peut se trouver affecté par les facteurs suivants :

— l'augmentation de la surface de contact mercure-solution favorise les phénomènes d'adsorption, accentués par l'augmentation de concentration.

— Il n'est pas toujours possible d'augmenter la concentration de l'électrolyte indifférent, dont la solubilité est limitée en milieu partiellement aqueux, et la résistance de la cellule électrochimique contenant un volume important de solution peut amener une forte chute de tension entre anode et cathode augmentée par la cloison poreuse qui sépare le compartiment anodique et le compartiment cathodique.

— La durée d'une opération (de l'ordre de 24 heures) permet aux réactions parasites d'évoluer de façon non négligeable, en particulier :

— Possibilité de diffusion du compartiment cathodique vers le compartiment anodique avec oxydation du produit réduit.

— Possibilité de réaction d'oxydation du produit réduit, catalysée par les traces de peroxydes restant dans le solvant organique.

— Si le produit de réduction est peu soluble, possibilité de coprécipitation d'une partie du produit électroactif initial.

— Malgré les précautions habituelles, une partie du solvant organique peut s'évaporer pendant l'électrolyse.

— La mise en jeu d'ions $H^+$ par la réaction électrochimique peut entraîner des variations de pH si le tampon n'est pas très efficace, et qui est le cas en particulier en milieu acide à cause de la solubilité limitée dans le mélange eau-THF.

Dans notre étude, nous avons réduit des solutions $10^{-2}$ M de (dithénoyl-2) méthane, en présence de tampon $10^{-1}$ M et de perchlorate de sodium M, dans un volume de 250 $cm^3$ de solvant à 30 % de THF. La cellule d'électrolyse comportait une cathode de mercure (S = 20 $cm^2$) et une anode de platine dans deux compartiments séparés par un verre fritté. Une électrode de référence au calomel saturée permettait la régulation du potentiel cathodique.

### II. 2 - *RÉDUCTION ELECTROCHIMIQUE DU (DITHÉNOYL-2) MÉTHANE EN MILIEU ACIDE (1<pH<3)*

En opérant dans les conditions définies ci-dessus, cette réduction nous a permis de confirmer le mécanisme proposé dans le chapitre précédent.

#### II. 2 - 1) *Description de la réduction*

(Voir annexe expérimentale page 123)

Le courant d'électrolyse étant enregistré pour contrôler l'évolution de la réduction, nous électrolysons au potentiel cathodique de — 1,15 V/ECS l'électrolyte support seul afin de le débarrasser de ses impuretés, puis nous introduisons le (dithénoyl-2) méthane en solution concentrée dans du THF anhydre fraichement préparé. L'électrolyse est poursuivie jusqu'à un courant égal au courant résiduel.

En fin d'électrolyse, un solide orangé est déposé sur les parois de la cellule. Ce solide repris par le benzène laisse un insoluble blanc.

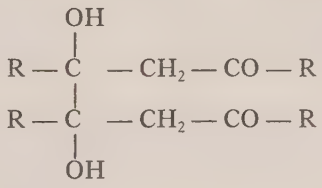
— La solution benzénique évaporée laisse un résidu marron contenant la dicétone non réduite, qui provient de la coprécipitation citée plus haut.

— L'insoluble blanc constitue le produit cherché.

II. 2 - 2) *Caractérisation du produit réduit*

Très peu soluble à froid ou à chaud dans le benzène, l'acétone, le tétrachlorure de carbone, les alcools, peu soluble dans le chloroforme et très soluble dans le N-diméthylformamide, ce produit est recristallisé dans un mélange de diméthylformamide et d'alcool isoamylique. On obtient un produit blanc cristallisé fondant à 285° C.

L'interprétation de la vague polarographique unique observée en milieu acide nous avait laissé présumer, comme produit de réduction :



Tétra (thiényl-2') — 1.3.4.6. hexanedione — 1.6. diol — 3.4. dont la masse molaire est 474.

Nous avons mesuré par cryométrie dans le camphre la masse molaire des cristaux blancs obtenus, en prenant DTM comme substance de référence, nous avons trouvé M = 450 ± 30, ce qui ne laisse aucun doute sur la dimérisation. La microanalyse organique confirme la formule supposée :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Calc. % | : | C | 55,69 | H | 3,79 |
| Tr. % | : | C | 55,71 | H | 3,80 |

Le spectre d'adsorption infrarouge (voir 3$^{me}$ partie) confirme parfaitement la structure de ce produit.

En conclusion, nous pouvons affirmer que le mécanisme de la réduction électrochimique en milieu acide est confirmé par notre réduction préparative, bien que nous n'ayons jamais obtenu un rendement supérieur à 10 % en produit recristallisé. L'amélioration de ce rendement n'était pas notre but mais doit être possible en faisant un grand nombre d'opérations sur des solutions de plus faible concentration et de plus faible volume.

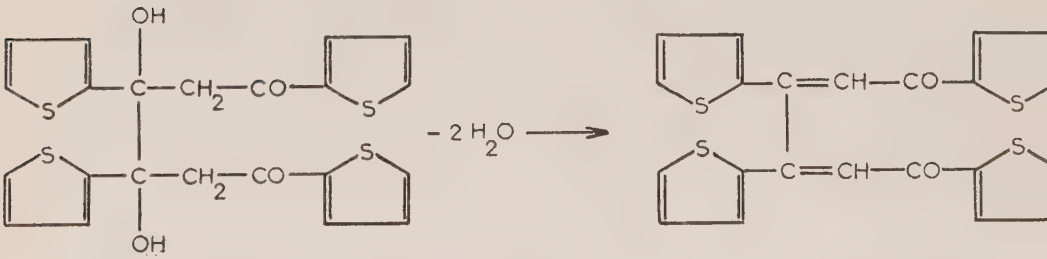
Notons enfin que le tetra (thiényl-2') — 1.3.4.6. hexanedione — 1.6. diol — 3.4. n'a encore, à notre connaissance, jamais été préparé.

II. 2 - 3) *Déshydratation de $R_i2S$*

Par ébullition prolongée dans l'acide acétique cristallisable, $R_i2S$ donne une solution jaune-vert qui laisse déposer au refroidissement des aiguilles jaunes fondant à 240° C.

Par cryométrie dans le camphre, la masse molaire obtenue pour ce produit nouveau est voisine de celle de $R_i2S$.

L'hypothèse d'une double déshydratation :




**Tetra** (thiényl-2') — 1.3.4.6. hexadiène — 2.4. dione — 1.6. ($R_i2S$ anhydre) est parfaitement confirmée par la microanalyse.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Calc. % | : | C = 60,27 | H = 3,19 |
| Tr. % | : | C = 60,19 | H = 3,25 |

La spectrophotométrie infrarouge permet en outre de mettre en évidence le système de doubles liaisons conjuguées (3$^{me}$ partie).

A notre connaissance, le tetra (thiényl-2')—1.3.4.6. hexadiène—2.4. dione—1.6. n'a jamais été préparé.

II. 3 - *RÉDUCTION ELECTROCHIMIQUE EN MILIEU DE pH COMPRIS ENTRE 4,5 ET 9,5*

Opérant de façon analogue, nous avons montré que par réduction à un potentiel situé sur le palier qui sépare les deux vagues polarographiques, le produit de réduction obtenu est le même qu'en milieu acide ($R_i2S$).

En imposant à la cathode de mercure un potentiel correspondant au palier de diffusion de la seconde vague, nous avons obtenu des résultats identiques à ceux de la réduction en milieu alcalin et qui sont exposés dans le paragraphe suivant.

## II. 4 - *RÉDUCTION ELECTROCHIMIQUE EN MILIEU ALCALIN*

En milieu de pH 11,2 et dans les mêmes conditions de concentration qu'en milieu acide, nous avons effectué environ 50 électrolyses portant chacune sur 1 g de (dithénoyl-2) méthane sans obtenir un résultat aussi satisfaisant qu'en milieu acide.

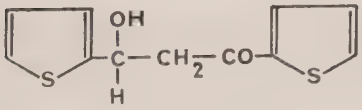
### II. 4 - 1) *Description du phénomène*

Après réduction préalable de l'électrolyte support, la solution de DTM est jaune. Après 5 à 10 minutes, elle devient vert foncé, puis vire peu à peu au brun et laisse déposer sur les parois de la cellule un solide brun tandis que la solution redevient limpide.

Nous n'avons pas trouvé d'interprétation de la coloration verte fugace observée. Signalons toutefois que nous avons constaté cette coloration lors de l'étude de la réduction électrochimique de l'acéthyl-2 thiophène que nous avons entreprise depuis la fin de ce travail.

### II. 4 - 2) *Caractérisation du produit de réduction*

Le mécanisme présumé de la réduction électrochimique en milieu alcalin conduirait à un produit de formule :




($R_{11}2S$) di$\alpha$thiényl-1,3 propanol-3 one-1.

Le solide brun résultant de la réduction est soluble dans le chloroforme, ce qui permet de le séparer du mercure finement divisé qu'il contient. Très soluble dans le THF, l'acétone, la diméthylformamide, l'acide acétique, très peu soluble dans le tetrachlorure de carbone, l'éther, ce produit s'est montré rebelle à toutes nos tentatives de recristallisation, aussi bien dans les solvants purs que dans les mélanges les plus variés. La meilleure purification que nous ayions réalisée a été une précipitation par l'éthanol de la solution chloroformique, suivie d'un lavage à l'éthanol ou à l'éther puis d'un séchage au pistolet. Nous obtenons alors un produit blanchâtre qui fond en

se décomposant aux environs de 170° C et dont les résultats d'analyse sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

| | C % | H % |
|---|---|---|
| calculé | 55,46 | 4,20 |
| trouvé | 56 | 4,14 |
| | 55,89 | 4,95 |
| | 55,57 | 4,75 |
| | 55,35 | 4,86 |
| | 55,69 | 4,80 |
| | 55,63 | 4,94 |
| | 55,36 | 4,67 |
| | 55,59 | 4,61 |

Ces résultats sont voisins des valeurs escomptées, mais aucune analyse n'est tout à fait satisfaisante. Nous sommes arrêtés par un problème d'analyse immédiate compliqué sans doute par la médiocre stabilité du composé à isoler.

Nous avons, par ailleurs, tenté sans succès de préparer par voie chimique le di$\alpha$thiényl-1,3 propanol-3 one-1 afin de le comparer au produit formé par réduction électrochimique.

La spectrophotométrie infrarouge nous apportera toutefois (3$^{me}$ partie) une confirmation supplémentaire de la structure présumée du carbinol attendu.

Cette deuxième partie de notre travail nous a montré les possibilités des réactions électrochimiques pour la préparation de produits nouveaux, pour la confirmation des mécanismes des réactions électrochimiques mais nous a également mis en contact pendant de longs mois avec les problèmes de l'analyse immédiate dont la résolution est indispensable pour obtenir des produits purs.

*TROISIÈME PARTIE*

# SPECTROPHOTOMÉTRIE INFRA-ROUGE

*Plan*

I. Spectres infrarouges du (dithénoyl-2) méthane et de ses produits de réduction électrochimique.

II. Spectres infrarouges des complexes du (dithénoyl-2) méthane avec $Ni^{2+}$ et $Co^{2+}$.

*CHAPITRE I*

# SPECTRES INFRAROUGES DU (DITHÉNOYL-2) MÉTHANE ET DE SES PRODUITS DE RÉDUCTION ELECTROCHIMIQUE

## I. 1 - *GÉNÉRALITÉS*

La seule étude du spectre d'adsorption infrarouge d'une substance ne peut que rarement permettre de déterminer complètement et avec certitude sa structure. Toutefois, l'analyse d'un spectre d'absorption constitue un très puissant moyen d'analyse dont les résultats peuvent apporter confirmation de certaines hypothèses, ou, au contraire, les infirmer.

Les spectres I.R. de molécules organiques telles que le (dithénoyl-2) méthane présentent nécessairement un grand nombre de bandes, étant donné les multiples modes de vibrations possibles des atomes ou groupes d'atomes les uns par rapport aux autres, et les nombreuses posibilités de couplages de vibrations. Il est vain de chercher à interpréter d'emblée un tel spectre. La méthode la plus fructueuse consiste à examiner le spectre de la molécule fondamentale (ici le thiophène) dont dérive le produit étudié, et à analyser les modifications subies par ce spectre lorsque la molécule se complique de plus en plus jusqu'à aboutir à celle de la substance intéressante.

Cette méthode comparative [27], que nous avons adoptée, permet d'exploiter le spectre d'une molécule aussi complexe que le (dithénoyl-2) méthane, en y retrouvant les bandes qui proviennent des vibrations du noyau thiophène, même si celles-ci ne sont pas toutes attribuées avec certitude, et en interprétant ensuite les bandes dues aux autres vibrations de la molécule.

En résumé, la méthode comparative se ramène, en principe, pour l'interprétation du spectre d'une molécule X-Y, considérée

comme l'association de deux groupements, à analyser successivement les spectres de molécules X-A, X-B, X-C,... X-Y, puis Y-A, Y-B, Y-C,... Y-X ; A, B, C, etc. étant des atomes ou groupements d'atomes de complexité croissante. Les bandes des radicaux X ou Y se déplacent assez généralement vers les plus basses fréquences par augmentation de l'influence des substituants A, B, C, etc., avec éventuellement des dédoublements de bandes dans le cas cù la symétrie primitive de la molécule se trouve modifiée par les substitutions. Chacun de ces substituants a une action d'autant plus grande sur les fréquences d'absorption de X ou Y que sa masse est plus élevée, mais aussi que sa structure a une plus grande influence sur les forces de liaison entre atomes contenus dans X ou Y.

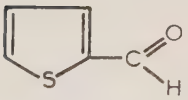
Les effets de masse et de variation des forces de liaison dus aux substituants A, B, C, etc. peuvent être caractérisés par les « poids spectroscopiques » de ces substituants, dont la relation avec les masses réelles est d'autant moins nette que les fonctions de A, B, C, etc. sont plus actives : par exemple, si l'on considère les composés du type $CH_3$-X [28] l'abaissement de fréquence pour X = Cl est bien supérieur à celui que l'on observe pour X = $CCl_3$, alors que la seule considération des masses réelles de X laisserait prévoir l'ordre inverse. La méthode comparative ne peut évidemment être employée que pour la détermination de vibrations moléculaires sans que l'on puisse en tirer de conclusion concernant la comparaison de fonctions chimiques très variées.

Après avoir interprété le spectre du (dithénoyl-2) méthane, nous confirmerons grâce à la spectrophotométrie infrarouge les structures de ses produits de réduction électrochimique, puis nous analyserons les spectres de ses complexes avec le nickel et le cobalt.

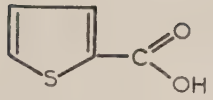
## I. 2 - *INTERPRÉTATION DU SPECTRE INFRAROUGE DU (DITHÉNOYL-2) MÉTHANE*

I. 2 - 1) Pour aboutir à la structure du (dithénoyl-2) méthane, nous avons étudié successivement les spectres des produits suivants :

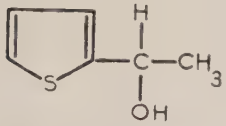
= thiophène (Th)



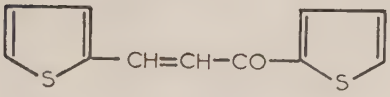

= thiophène-2 carboxaldéhyde



= acide thiophène carboxylique-2



= α-thiényl-1 éthanol-1



= diαthiényl-1, 3 oxo-1 propène-2.

Outre l'intérêt présenté par la préparation de ces produits (voir annexe expérimentale, page 115), ce travail nous a permis d'enregistrer et d'analyser les spectres de ceux pour lesquels nous n'avons trouvé aucune étude publiée, soit : acide thiophène-carboxylique-2, αthiényl-1 éthanol-1 et diαthiényl-1, 3 oxo-1 propène-2.

I. 2 - 2) *Conditions expérimentales*

Un spectrophotomètre Beckman IR 4 couplé à un enregistreur auxiliaire Varian nous a permis d'obtenir, en double exemplaire, les spectres à étudier, toutes les mesures étant faites en densités optiques relatives.

Tous les produits liquides ont été étudiés sans dilution, en utilisant parfois plusieurs épaisseurs pour une même substance. Nous avons choisi, pour les produits solides, la technique des pastilles KBr ($25 \times 5 \times 2$ mm) réalisées par compression (14 tf/cm$^2$) sous vide ($7.10^{-2}$ mm Hg) de la poudre obtenue par évaporation à sec d'une suspension de 500 mg de KBr anhydre dans une solution chloroformique de la substance (0,5 à 2,5 mg).

Nous avons, en outre, contrôlé que les spectres des produits comprimés avec KBr étaient analogues à ceux des solides en suspension dans le Nujol ; on pouvait craindre en effet que la compression n'amenât des modifications structurales donnant des spectres différents. La technique des pastilles de KBr a été retenue à cause de sa simplicité, de l'absence de bandes d'absorption de KBr dans le domaine étudié et de la possibilité de conserver les échantillons en prévision de la nécessité d'enregistrer plusieurs fois le même spectre.

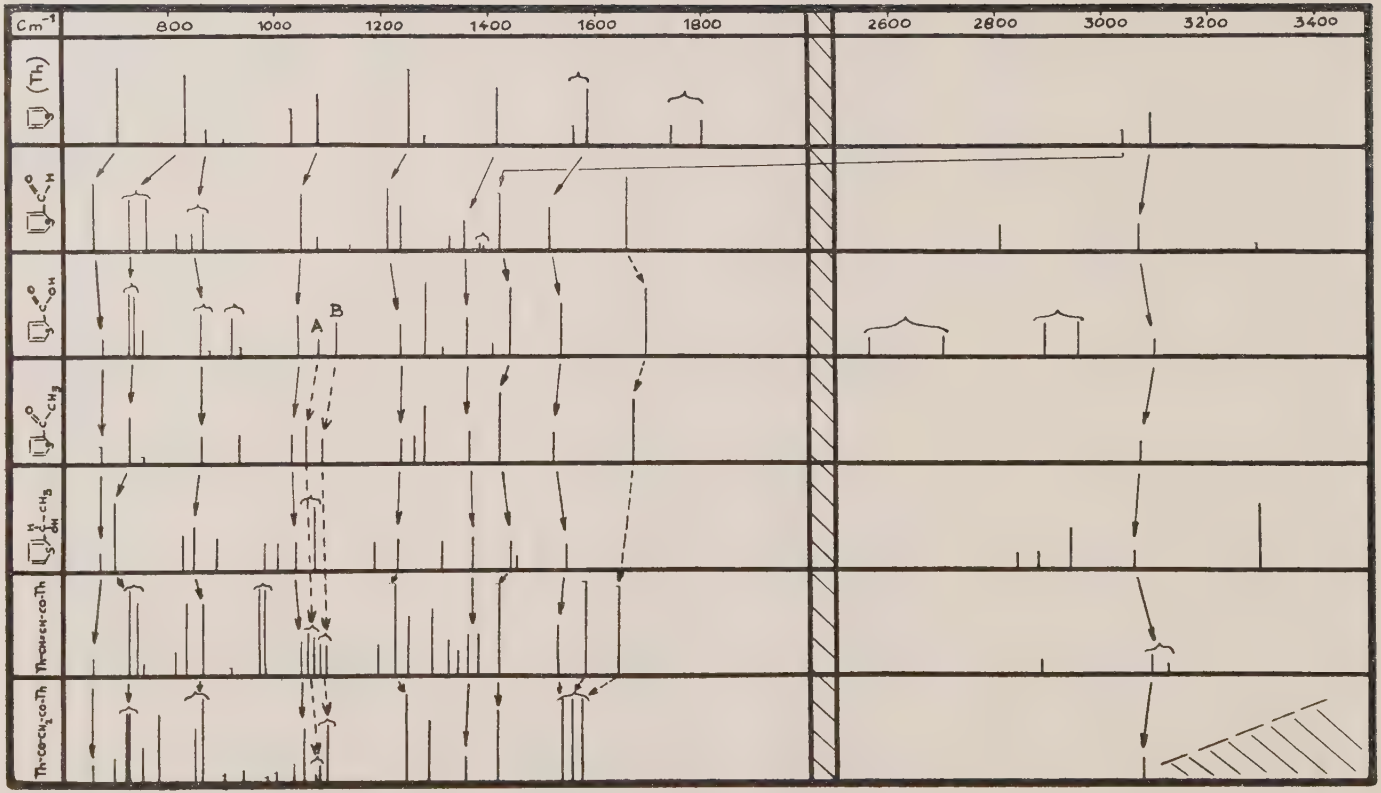

Cm⁻¹
800
1000
1200
1400
1600
1800
2600
2800
3000
3200
3400
(Th)
A
B

Figure 33.

1. 2 - 3) *Déplacement des bandes d'absorption du thiophène dans les dérivés 2. substitués*

Les articles [29 à 37] relatifs aux attributions des bandes d'absorption du thiophène sont encore contradictoires sur certains points. Sans émettre d'opinion à ce sujet, nous pouvons suivre les déplacements de ces bandes sous l'effet de substitutions variées. Nous retrouvons la disparition de certaines bandes du thiophène signalée par Hidalgo [33], ainsi que le déplacement bathochrome des autres bandes, d'autant plus marqué que le « poids spectroscopique » du subsituant est plus grand.

I. 2 - 4) *Spectres des différents produits étudiés*

Les spectres de l'acétyl thiophène et du thiophène-2 carboxaldéhyde que nous avons enregistrés confirment les résultats déjà observés [33 à 39]. Nous insisterons plus particulièrement sur les spectres qui, à notre connaissance, n'ont pas encore été publiés, en indiquant les fréquences des bandes que nous avons cru pouvoir caractériser. Les résultats sont résumés sur le diagramme de fréquences figure 33.

*Acide thiophène carboxylique-2* (figure 34)

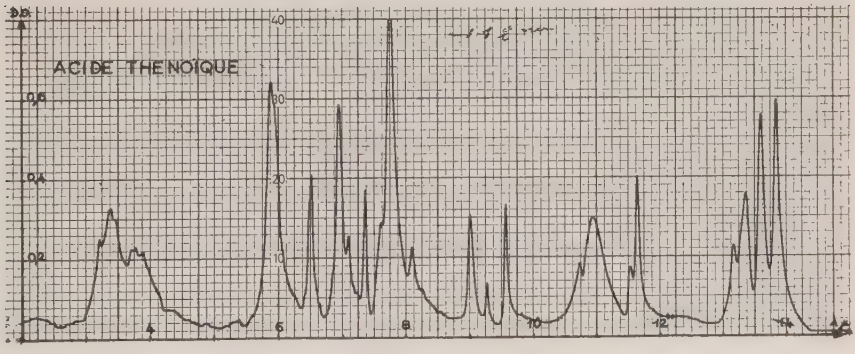



Figure 34.

En dehors des bandes caractéristiques du thiophène dont les les fréquences sont sensiblement les mêmes que pour le thiophène-2 aldéhyde, nous observons dans ce spectre :

— de 2565 à 2960 $cm^{-1}$, une bande étalée classique dans les molécules dimères acides

— une bande C = O dont la fréquence relativement basse pour un acide organique s'explique d'une part, par la dimérisation acide

et, d'autre part, par la conjugaison de C = O avec le noyau de thiophène.

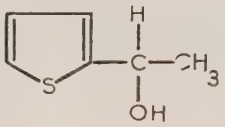
Il est à noter d'ailleurs que les bandes C = O de l'acétyl-2 thiophène (1670 $cm^{-1}$) et du thiophène-2 carboxaldéhyde (1660 $cm^{-1}$) ont aussi leur fréquence abaissée par rapport aux cétones simples par conjugaison avec le noyau.

— une bande faible à 1405 $cm^{-1}$ et une bande plus intense à 1286 $cm^{-1}$, attribuables [39] aux vibrations de déformation plane couplées C — O et O — H.

— une bande à 912 $cm^{-1}$ provenant vraisemblablement [39] de la déformation gauche du groupement OH.

— le dédoublement des bandes à 724-726 $cm^{-1}$ et 860-866 $cm^{-1}$ ainsi que l'apparition de bandes à 1075 et 1107 $cm^{-1}$ que nous désignerons ultérieurement par A et B, semblent provenir de la monosubstitution du thiophène.

*α thiényl-1 éthanol-1* (fig. 35)



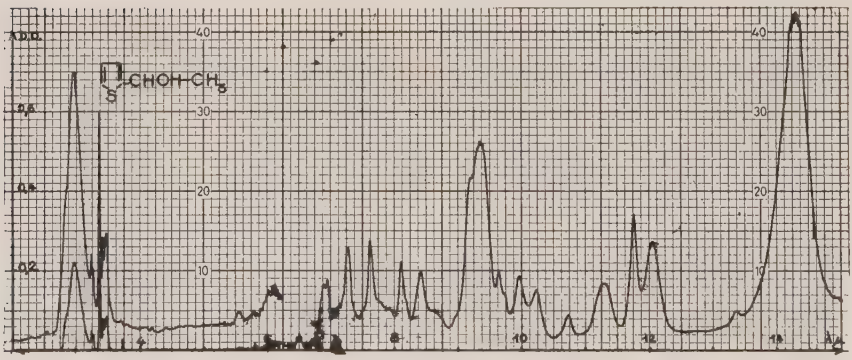




Figure 35.

Préparé au laboratoire [40], cet alcool secondaire cristallise à 20° C.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *Analyse :* Calc. % : | C | 56,25 | H | 6,25 |
| Tr. % : | C | 56,10 | H | 6,14 |

En dehors des bandes provenant du noyau thiophène, nous pouvons caractériser :

— une bande large avec maximum à 3300 $cm^{-1}$, due aux vibrations de OH associés.

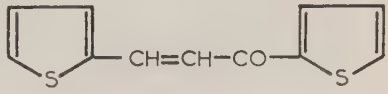
— un massif comportant des maximums pour 2940, 2880 et 2840 $cm^{-1}$, provenant des vibrations de valence $CH_3$, ainsi qu'une bande à 1450 $cm^{-1}$ attribuable à la chaîne carbonée

— une bande à 1309 $cm^{-1}$, due à une déformation plane OH

— une bande à 1183 $cm^{-1}$, provenant de la vibration de valence C — O [27]

— une bande à 933 $cm^{-1}$, déjà rencontrée dans les spectres de l'acétyl thiophène et de l'acide thénoïque, que nous pourrions attribuer à une vibration de déformation gauche OH si elle n'était présente dans le spectre de l'acétyl thiophène.

*diαthiényl-1,3 oxo-1 propène-2* (fig. 36)



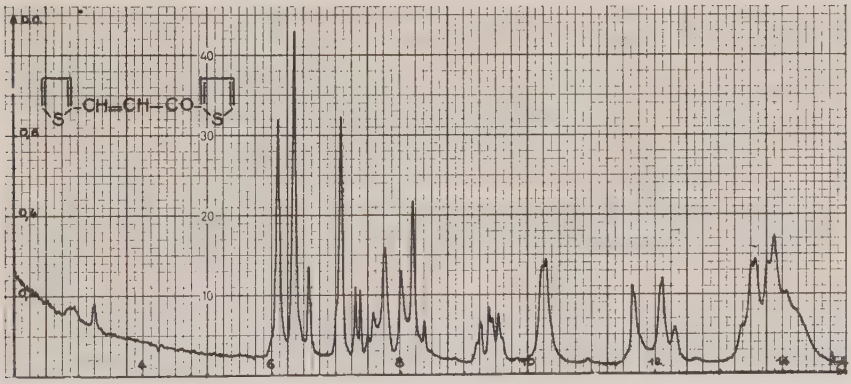




Figure 36.

Préparé au laboratoire [41] T.f. = 99° C

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *Analyse :* | calc. % : | C 60,00 | H 3,63 |
| | tr. % : | C 60,01 | H 3,65 |

Ce produit est très intéressant pour notre étude car sa structure se rapproche de celle de la forme énolique du (dithénoyl-2) méthane, ainsi que de celle de l'un des produits de réduction électrochimique obtenus.

En plus des bandes du thiophène, nous caractérisons ici :

— une bande peu intense à 2890 $cm^{-1}$ (vibration CH)

— une bande CO à 1646 $cm^{-1}$, de fréquence abaissée par rapport à celle de l'acétyl-2 thiophène (1670 $cm^{-1}$), car nous avons ici une double conjugaison de C = O avec le noyau thiophène voisin et avec la double liaison C = C voisine.

— une bande C = C à 1580 $cm^{-1}$, dont la fréquence est également abaissée par conjugaison.

— une bande à 1250 $cm^{-1}$, qui rappelle celle observée à 1255 $cm^{-1}$ pour l'acétyl thiophène, à 1286 $cm^{-1}$ pour l'acide thénoïque et à 1234 $cm^{-1}$ pour le thiophène-2 carboxaldéhyde.

— deux bandes à 1060 et 1085 $cm^{-1}$, analogues à celles déjà rencontrées dans le spectre de l'acétyl thiophène (1075 et 1107 $cm^{-1}$) et de l'acide thénoïque (1061 et 1085 $cm^{-1}$).

— deux bandes à 978 et 1290 $cm^{-1}$, caractéristiques de l'isomère trans (vibration gauche et déformation plane CH)

— enfin des bandes à 1337, 1323, 1195 et 827 $cm^{-1}$ pour lesquelles nous n'avons pas d'attribution précise.

*Nota.* — L'addition de brome nous amène à observer (figure 37) dans le spectre du produit obtenu, la disparition quasi totale de la bande C = C, des bandes « trans » à 978 et 1290 $cm^{-1}$, et de la bande à 1250 $cm^{-1}$.

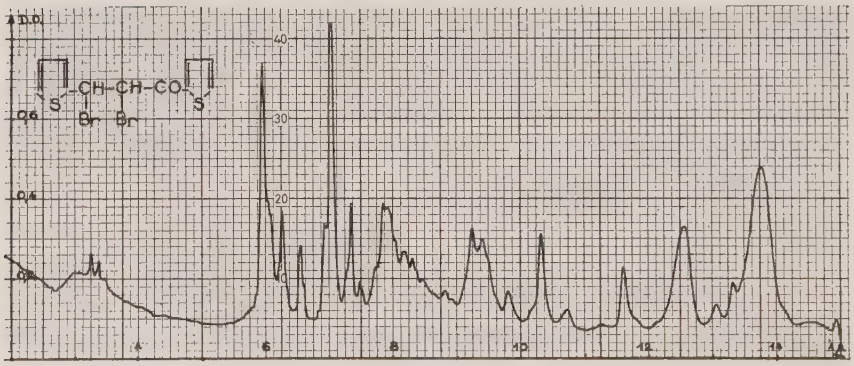
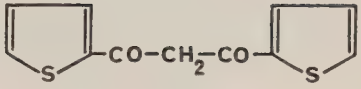



Figure 37.

*(dithénoyl-2) méthane* (fig.38)



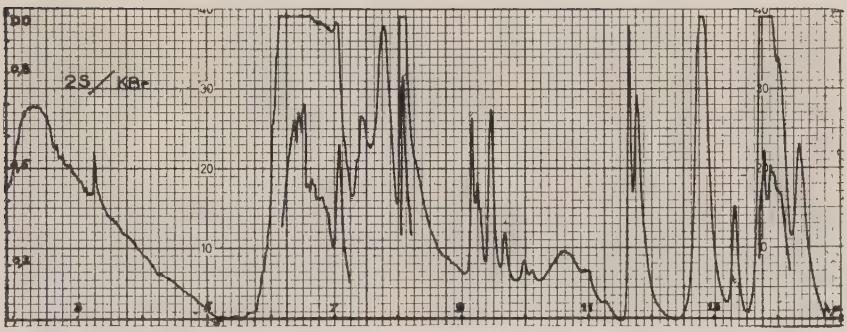




Figure 38.

Préparé au laboratoire [42]

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| *Analyse :* Calc. % : | C | 55,93 | H | 3,39 |
| Tr. % : | C | 55,80 | H | 3,40 |

En dehors des bandes du noyau thiophène, nous observons le spectre d'un produit énolisé, caractérisé par l'absence complète de bande normale C = O [43].

Dans le cas du (dithénoyl-2) méthane, une bande C=O « normale » devrait se trouver, comme pour l'acétyl thiophène, au voisinage de 1670 $cm^{-1}$. Or, nous observons simplement une forte absorption à 1570 $cm^{-1}$, séparée de la bande du noyau thiophène (1534 $cm^{-1}$) par un maximum à 1551 $cm^{-1}$, dû à la liaison C=C de l'énol.

Aucune bande n'apparaît nettement dans la région des vibrations OH, mais on observe une absorption étalée au-delà de 3000 $cm^{-1}$, traduisant sans doute une forte chélation intermoléculaire entre les OH, car cette absorption disparaît dans les spectres des complexes métalliques du (dithénoyl-2) méthane que nous avons étudié.

— une bande C — O perturbée à 1278 $cm^{-1}$ confirme l'existence de la forme énolique, ainsi d'ailleurs qu'une bande à 782 $cm^{-1}$, attribuable sans doute à la structure $CR_1R_2 = CHR_3$ de l'énol.

Par ailleurs, nous retrouvons les bandes à 1082 et 1092 $cm^{-1}$ déjà observées dans les produits précédents (A et B fig. 32).

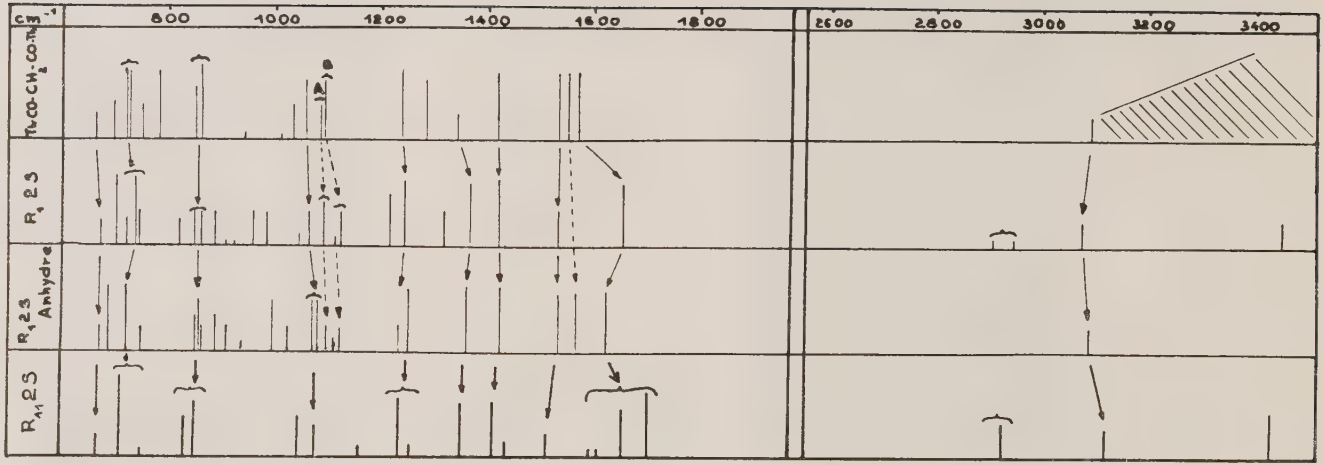
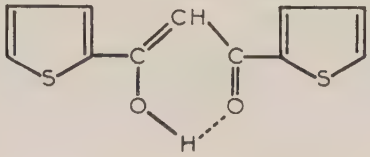

cm⁻¹
800
1000
1200
1400
1600
1800
2600
2800
3000
3200
3400
R₁CO-CH-CO₂R₂
R 2 3
R 2 3 Anhydre
R 2 3

Figure 39.

Il nous semble donc certain qu'en phase solide, le (dithénoyl-2) méthane soit entièrement sous forme de monoénol, l'hypothèse d'un diénol étant rejetée car alors on n'aurait plus de bande C = O, même perturbée.

Cette forme énolisée est représentable par une formule du type :



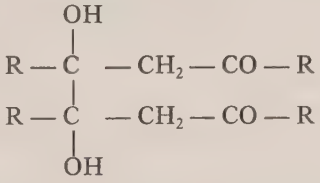

avec forte chélation interne qui forme un cycle résonant avec absence complète de bande C = O normale, et mise en évidence d'une bande C — O perturbée (1270 $cm^{-1}$) rappelant celle des acides carboxyliques dimères (1286 $cm^{-1}$).

I. 3 - *SPECTRES DES PRODUITS OBTENUS PAR RÉDUCTION ELECTROCHIMIQUE DU (DITHÉNOYL-2) MÉTHANE*

Les résultats sont rassemblés figure 39.

I. 3 - 1) *Réduction en milieu acide*

Produit blanc ($R_1$2S) :




*Tetra (thiényl-2')-1.3.4.6 hexanedione-1,6 diol-3,4* (fig. 40)

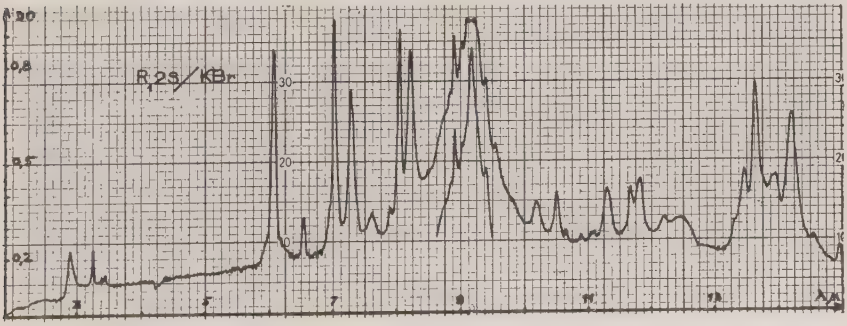



Figure 40.

En dehors des bandes du thiophène, nous pouvons identifier

— une bande OH à 3450 $cm^{-1}$, parfaitement déterminée

— deux bandes — $CH_2$ — à 2900 $cm^{-1}$ et 2940 $cm^{-1}$

— une bande à 1312 $cm^{-1}$ considérée par certains auteurs comme caractérisant la fonction alcool tertiaire [44]

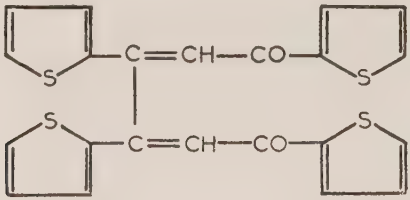
— deux bandes à 1090 et 1122 $cm^{-1}$ analogues aux bandes A et B signalées précédemment

— des bandes à 980, 953, 886 et 822 $cm^{-1}$, rappelant celles observées à 977, 933, 885 et 832 $cm^{-1}$ dans le spectre de l'αthiényl-1 éthanol-1.

— l'analyse de la région 1600-1700 $cm^{-1}$ nous semble significative :

Nous retrouvons la bande C = O à 1650 $cm^{-1}$, dans une position très voisine de celle de l'acétyl thiophène, dont l'abaissement de fréquence par rapport à celle des cétones normales provient de la conjugaison avec le noyau thiophène. Par ailleurs, aucune absorption ne peut être attribuée à C = C.

— Produit jaune ($R_1$2S anhydre) :




*tetra(thiényl-2')1.3.4.6 hexadiène-2,4 dione-1,6* (fig. 41)

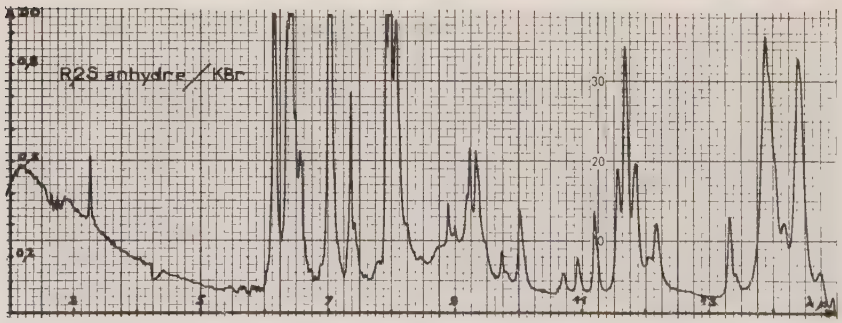



Figure 41.

Nous notons dans le spectre de ce produit la disparition totale de la bande OH, des bandes $CH_2$ et de la bande à 1312 $cm^{-1}$.

D'autre part, la bande C=O voit sa fréquence abaissée à 1620 $cm^{-1}$, à peu près comme dans le di$\alpha$thiényl-1,3 oxo-1 propène-2, en même temps que réapparaît une bande C=C à 1565 $cm^{-1}$, la double conjugaison C = C, C = O, thiophène expliquent les basses fréquences mesurées.

Enfin, une bande à 998 $cm^{-1}$ réapparaît, due vraisemblablement à l'isomère trans du produit étudié.

En conclusion, la spectrophotométrie infrarouge confirme parfaitement les structures présumées des deux produits de réduction électrochimique du (dithénoyl-2) méthane obtenus en milieu acide.

I. 3 - 2) *Réduction en milieu alcalin* (fig. 42)

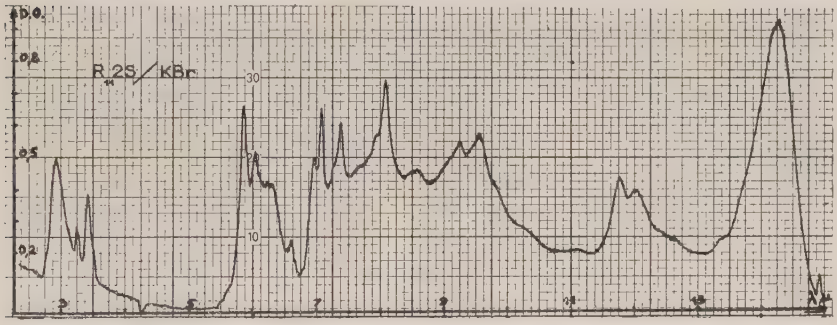
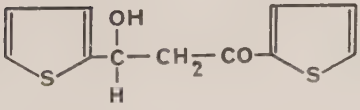



Figure 42.




($R_{11}2S$) di$\alpha$thiényl-1,3 propanol-3 one-1.

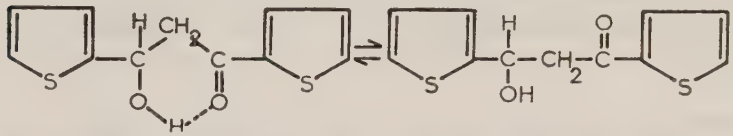
Comme nous l'avons indiqué dans la deuxième partie, nous n'avons jamais réussi à recristalliser de façon satisfaisante le produit de réduction en milieu alcalin. Nous avons toutefois enregistré le spectre du produit dont l'analyse se rapprochait le plus de la théorie et nous y relevons en particulier, outre les bandes du noyau thiophène :

— une bande OH dont la largeur et la fréquence (3425 $cm^{-1}$) nous laissent supposer que les molécules de l'alcool présumé sont dimérisées, comme c'est fréquemment le cas pour des $\beta$-cétols [45]

— une bande $CH_2$ à 2920 $cm^{-1}$

— un massif complexe au voisinage de 1600-1700 $cm^{-1}$, dont nous proposons l'interprétation suivante [46]

Le produit présumé présente une possibilité de chélation,



les deux formes, chelatées ou non, étant en équilibre dans des proportions déterminées, et donnant respectivement les bandes suivantes :

forme non chélatée : bande C = O normale à 1707 $cm^{-1}$, et bande OH dimère à 3425 $cm^{-1}$

forme chélatée : bande C = O à 1655 $cm^{-1}$ moins déplacée que pour le (dithénoyl-2) méthane car le cycle chélaté est beaucoup moins résonant que celui de l'énol, et bande OH pouvant être très perturbée et se placer à des fréquences beaucoup plus basses.

En conclusion, le spectre étudié nous semble confirmer le mécanisme de la réduction électrochimique en milieu alcalin du (dithénoyl-2) méthane.

*CHAPITRE II*

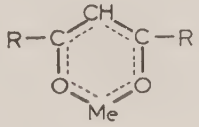
## SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGE DES COMPLEXES DU (DITHÉNOYL-2) MÉTHANE AVEC LE NICKEL ET LE COBALT

### II. 1 - *SPECTRES DES COMPLEXES MÉTALLIQUES DES β-DICÉTONES*

L'étude des spectres infrarouges de tels complexes [47, 48, 49, 44, 50] a surtout été réalisée dans le cas des acétylacétonates ; l'acétylacétone étant une β-dicétone caractéristique qui se présente essentiellement sous forme énolique.

L'étude des spectres des acétylacétonates montre, comme pour la forme énolique de l'acétylacétone, une absence totale de bande C=O normale, avec bandes C=O et C=C perturbées vers 1550 $cm^{-1}$ et 1520 $cm^{-1}$, et une bande C — O perturbée vers 1260-1290 $cm^{-1}$ ; en outre, une bande entre 600 et 700 $cm^{-1}$ qui semble varier avec la nature du métal.

Les différents auteurs adoptent l'interprétation donnée par J. Lecomte suivant laquelle la chélation se traduit par la formation d'un véritable hétérocycle du type :




dont la résonance explique la forte perturbation des bandes C=O et C=C qui se confondent souvent en une seule [43]. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par la disparition des bandes OH plus ou moins déplacées (de 1800 à 3600 $cm^{-1}$) des β-dicétones chélatées dont dérivent les complexes.

II. 2 - Nous avons enregistré les spectres d'absorption des complexes hydratés : $Ni(DTM)_2$, $2H_2O$ et $Co(DTM)_2$, $2H_2O$ et anhydres $Ni(DTM)_2$ et $Co(DTM)_2$ (Voir analyses, 1re partie). La figure 43 rassemble les résultats obtenus, qui confirment l'ensemble des observations résumées au paragraphe précédent.

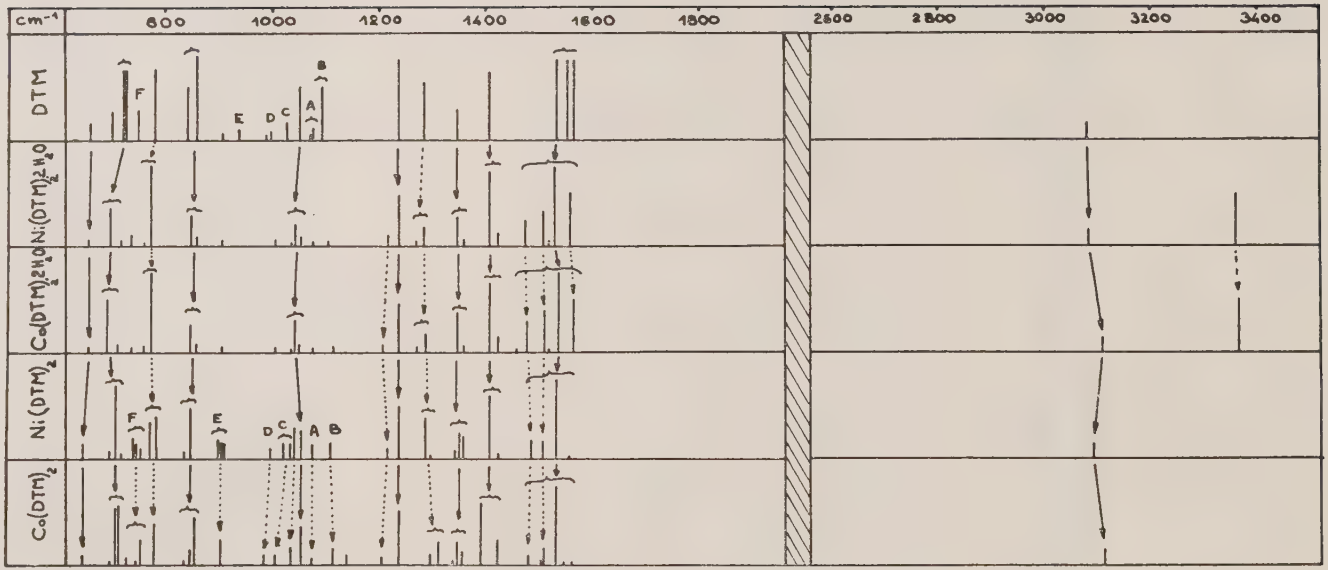

cm⁻¹
800
1000
1200
1400
1600
1800
2500
2800
3000
3200
3400
DTM
Ni(DTM)2H2O
Co(DTM)2H2O
Ni(DTM)2
Co(DTM)2
F
E
D
C
A
B

Figure 43.

II. 2 - 1) *Caractéristiques communes aux spectres des complexes anhydres et hydratés* (figures 44 et 47)

Outre les bandes dues au moyen thiophène que nous retrouvons très sensiblement aux mêmes fréquences que dans le (dithénoyl-2) méthane, nous remarquons immédiatement une nette ressemblance entre les spectres des complexes de Ni et de Co, ce qui n'a rien de surprenant étant donné la grande analogie entre ces deux métaux.

Nous observons sur les quatre spectres les caractéristiques suivantes :

— Disparition de la bande à 700-705 $cm^{-1}$ du (dithénoyl-2) méthane, ce qui nous fait penser que cette bande est liée à l'existence du cycle chélaté que nous avons indiqué dans l'interprétation du spectre du (dithénoyl-2) méthane.

— Persistance de la bande C — O perturbée à 1280 $cm^{-1}$, montrant l'analogie des liaisons C — O entre la dicétone énolisée et les complexes.

— Bandes assez faibles à 1475-1485 et 1505-1510 $cm^{-1}$, provenant des doubles liaisons C=C et C=O fortement perturbées et affaiblies par la chélation, et relativement plus intenses dans les complexes hydratés que dans les complexes anhydres.

— bandes faibles à 1210 $cm^{-1}$ (Co) et 1220 $cm^{-1}$ (Ni)

II. 2 - 2) *Spectres des complexes anhydres* (fig. 44 et 45)

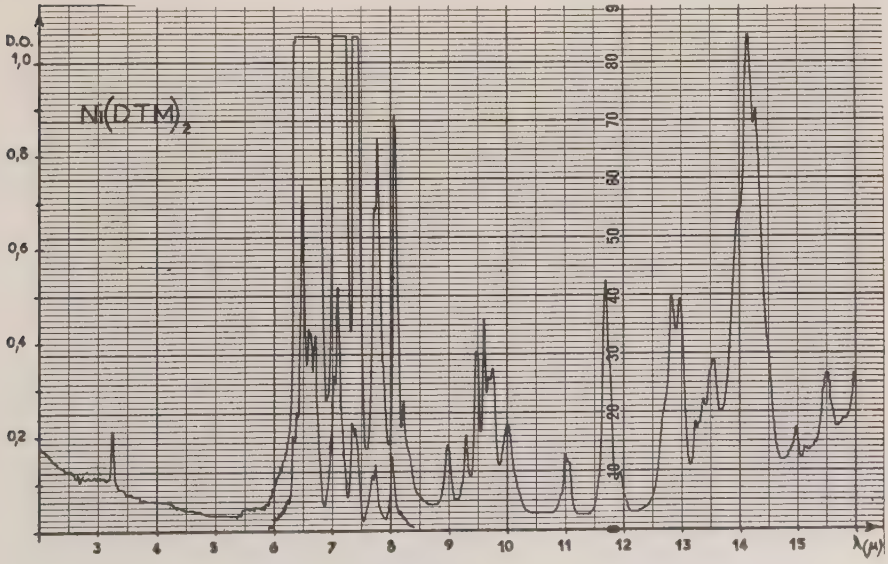



Figure 44.

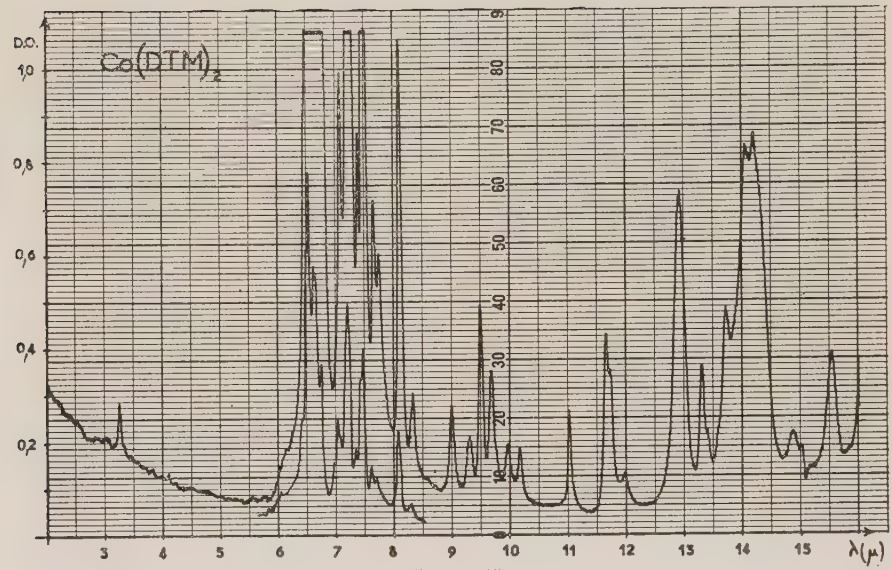



Figure 45.

Ils ne présentent pas de caractéristiques particulières en dehors de celles signalées ci-dessus. Remarquons toutefois que l'on y retrouve les bandes A, B, C, D, E, F (fig. 43) existant dans le spectre du (dithénoyl-2) méthane.

II. 2 - 3) *Spectres des complexes hydratés* (fig. 46 et 47)

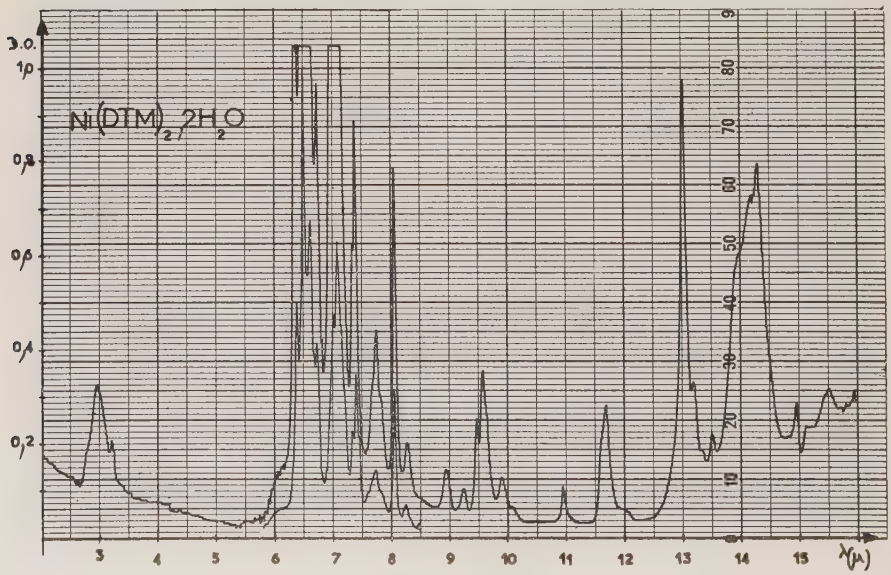



Figure 46.

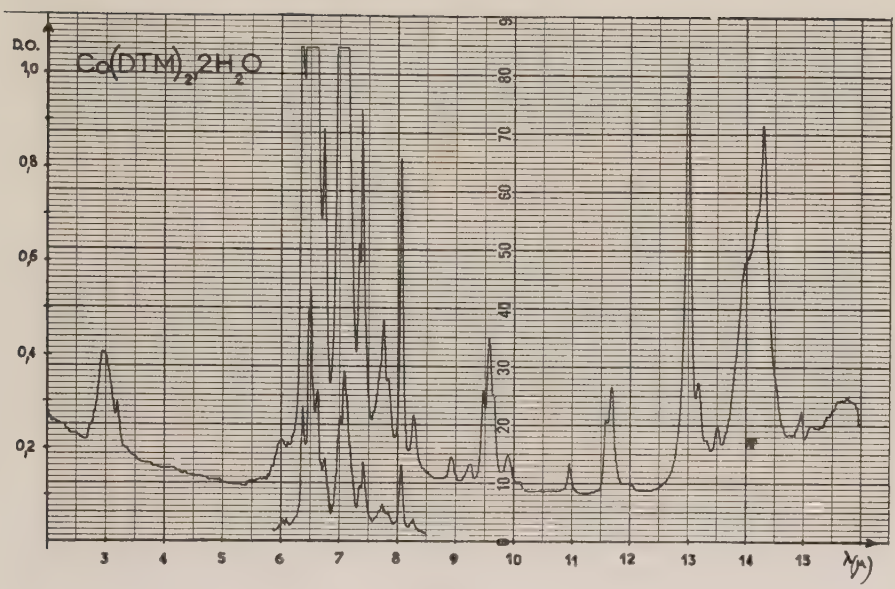
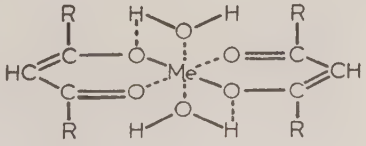



Figure 47.

Une bande à 3360-3365 $cm^{-1}$ provient de l'eau d'hydratation. Nous devons nous attendre dans ces conditions [51] à trouver une deuxième bande caractéristique de l'eau au voisinage de 6 μ. Nous sommes alors en présence de deux hypothèses, qui font toutes deux appel à une interaction entre les molécules d'eau d'hydratation et le complexe pour expliquer les abaissements des fréquences de $H_2O$ (3360-3365 au lieu de 3450-3580 $cm^{-1}$).

Cette action pourrait être par exemple une liaison hydrogène partielle du type :




*1re hypothèse :* la bande à 1565-1570 $cm^{-1}$, qui n'existe que dans les complexes hydratés, est due à l'eau d'hydratation. Nous n'avons pas alors d'explication pour la diminution d'intensité de la bande à 1505-1510 $cm^{-1}$, quand on passe des spectres des complexes hydratés à ceux des complexes anhydres.

*2me hypothèse :* la bande de l'eau d'hydratation se superpose à celle de C = C perturbée à 1505-1510 $cm^{-1}$. Notons d'abord que l'abaissement relatif de fréquence par rapport à l'eau liquide (1640 $cm^{-1}$) coïnciderait mieux avec l'abaissement de la bande 3360 $cm^{-1}$ :

$$\frac{3500}{3360} = 1{,}075 \quad \text{et} \quad \frac{1640}{1510} = 1{,}085$$

Nous expliquons ainsi la diminution d'intensité signalée ci-dessus.

La bande des spectres des complexes hydratés observée à 1565-1570 $cm^{-1}$ serait alors due à un C=O moins perturbé que dans les complexes anhydres, la résonance des hétérocycles dans lesquels entre le métal étant gênée par les liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau.

Nous avons tenté de choisir entre ces deux hypothèses par le tracé du spectre d'un complexe Ni-DTM préparé dans l'eau lourde. Malheureusement, nous n'avons pu nous débarrasser complètement de $H_2O$ (fig. 48). Toutefois, $D_2O$ fixée sur le complexe se traduit par l'apparition de bandes à 2470 $cm^{-1}$, 1143 $cm^{-1}$ et 902 $cm^{-1}$. La bande à 1565 $cm^{-1}$ demeure, alors que celle à 1505 $cm^{-1}$ diminue considérablement en intensité. Ces observations nous font pencher pour la seconde des hypothèses émises mais une étude expérimentale approfondie serait nécessaire pour l'attribution des bandes $H_2O$.

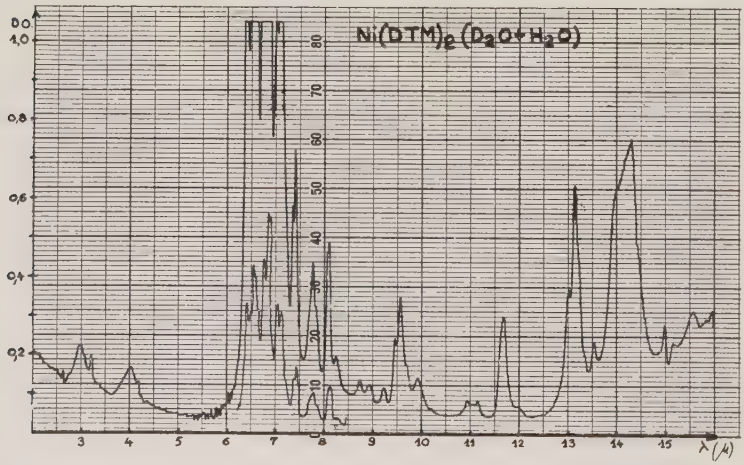



Figure 48.

L'absence des bandes A, B, C, D, E, F (fig. 43) dans les spectres des complexes hydratés s'interprète sans doute aussi par les modifications apportées dans les possibilités de vibrations et de couplage des hétérocycles contenant le métal par l'influence des liaisons avec l'eau d'hydratation.

### II. 3 - *CONCLUSION*

L'étude de spectres infrarouges que nous avons réalisée nous a permis de confirmer les formules attribuées à un certain nombre de produits. Sans être pour autant devenu spécialiste de la spectrophotométrie infrarouge, nous avons pu entrer en contact direct avec cette puissante méthode d'analyse dont l'application, pour être efficace, demande beaucoup de soins, de temps et de prudence.

# ANNEXE EXPÉRIMENTALE

I. Préparations

II. Dosage de la forme énol

III. Electrochimie

## *CHAPITRE I*

## PRÉPARATIONS

### I. 1 - *PURIFICATION DU TETRAHYDROFURANNE* [52]

Le THF du commerce contient des peroxydes dont la présence se traduit par deux vagues polarographiques à $E_{1/2}$ = — 0,2 V et $E_{1/2}$ = — 1,3 V (référence calomel). Un traitement du THF est donc nécessaire pour obtenir un solvant convenable.

Le THF est agité vigoureusement toutes les demi-heures pendant 4 heures en présence de pastilles de potasse dans une ampoule à décanter. La couche aqueuse est séparée. Le THF partiellement déshydraté est alors traité comme suit : 200 g de naphtalène sont introduits dans un ballon de 3 litres ; ce naphtalène est dissous dans le minimum de THF. On ajoute alors dans le ballon 45 g de sodium coupé, puis on introduit progressivement 2 litres du THF traité à la potasse. On agite toutes les demi-heures pendant 2 heures et laisse au repos 24 heures.

Le THF est ensuite distillé sur colonne de Vigreux et on recueille la fraction qui distille à 66° C. Le résidu est traité par de l'alcool pour détruire le reste de sodium.

Le THF ainsi préparé ne présente plus de vague polarographique et se conserve au maximum 36 heures sans réapparition de peroxydes en quantité notable.

### I. 2 - *PRÉPARATION DU (DITHÉNOYL-2) MÉTHANE*

#### I. 2 - 1) *Préparation de l'acéthyl-2 thiophène* [53-54]

*Principe :* Action du chlorure d'acéthyle sur le thiophène, en présence de chlorure stannique.

*Mode opératoire :* Dans un tricol de 2 litres équipé d'un agitateur, d'un reflux et d'une ampoule à brome, on introduit 100 g de thiophène

dissous dans 200 ml de benzène, puis 90 ml de chlorure d'acétyle. On refroidit au bain glacé et on introduit en 5 heures 250 g de chlorure stannique dissous dans 300 ml de benzène en agitant. Le chlorure stannique est détruit par 50 ml d'eau et on entraîne à la vapeur la solution benzénique. La couche organique résultant de l'extraction est séparée, la couche aqueuse est extraite trois fois par 100 ml d'éther que l'on ajoute à la couche organique.

Après séchage sur $MgSO_4$ anhydre, on distille l'éther, le benzène et l'acétylthiophène qui bout à 212° C sous pression normale.

On obtient un produit liquide incolore avec un rendement de 70 % par rapport au thiophène. Nous n'avons pas remarqué de formation d'acétophénone dont on aurait pu craindre la formation par acétylation du benzène.

La dinitro-2, 4 phénylhydrazone (cristaux rouges) fond à 246° C.

*Analyse :*

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc. | % : | C | 47,07 | H | 3,27 | N 18,30 |
| Tr. | % : | C | 47,17 | H | 3,29 | N 18,23 |

I. 2 - 2) *Préparation du thénoate d'éthyle*

*Principe :* Action du chlorure de thénoyle sur l'éthanol

*Mode opératoire :* On chauffe à reflux 150 g d'acide thénoïque avec 150 ml de chlorure de thionyle jusqu'à fin de dégagement de $SO_2$ (3 à 4 h). L'excès de chlorure de thionyle est distillé (78-82° C sous pression normale). Après refroidissement, on ajoute lentement 100 ml d'éthanol et on porte à reflux 2 ou 3 heures. L'excès d'éthanol est distillé, puis le thénoate d'éthyle qui distille à 212-214° C sous pression normale, et cristallise en refroidissant dans le flacon de réception. Le rendement de cette préparation est de 70 à 75 % par rapport à l'acide thénoïque.

I. 2 - 3) *Préparation du (dithénoyl-2) méthane*

*Principe :* Par condensation de l'acéthylthiophène et du thénoate d'éhyle en présence d'amidure de sodium dans l'éther anhydre [42].

*Mode opératoire :* à 150 $cm^3$ d'éther absolu agités énergiquement dans un tricol muni d'une ampoule, d'un reflux et d'un agitateur, on ajoute 0,2 mole de $NaNH_2$. On introduit ensuite par une ampoule 0,1

mole d'acétylthiophène préalablement dissous dans 25 $cm^3$ d'éther absolu. Un reflux se produit alors en même temps qu'un dégagement de $NH_3$ et la formation d'un précipité gélatineux.

On introduit ensuite en 30 mn, 0,2 mole de thénoate d'éthyle dissous dans 25 $cm^3$ d'éther absolu. Le précipité devient progressivement cristallin. Un reflux de 2 heures assure une réaction complète. On filtre sur Büchner et on détruit l'énolate par introduction progressive dans HCl + glace pilée, en agitant.

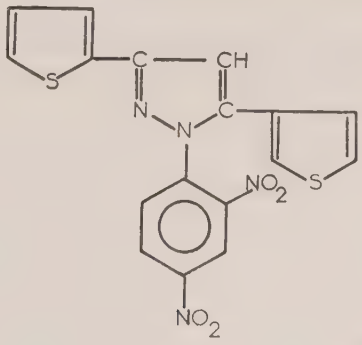
Le (dithénoyl-2) méthane est recristallisé trois fois dans l'éthanol (la première fois en présence de charbon actif). Rendement : 35 % en dicétone recristallisée.

Caractéristiques de ce produit : aiguilles jaunes, tf : 100°C (Kofler).

*Analyse :*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Calc. | % : | C | 55,93 | H | 3,39 |
| Tr. | % : | C | 55,85 | H | 3,40 |

Nous avons préparé la dinotro-2,4 phénylhydrazone du (dithénoyl-2) méthane, par reflux dans l'éthanol en milieu chlorhydrique. Le dérivé obtenu recristallise dans l'acide acétique en donnant des cristaux jaunes qui fondent à 176° C. L'analyse de cette dinitro-2,4 phénylhydrazone montre qu'il s'agit vraisemblablement d'un dérivé cyclisé de la forme :




| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc. | % : | C | 51,25 | H | 2,51 | N | 14,07 |
| Tr. | % : | C | 51,05 | H | 2,42 | N | 13,96 |

I. 3 - *PRÉPARATION DE L'αTHIENYL-1 ETHANOL-1* [55]

*Principe :* Réduction de l'acétyl-2 thiophène par l'hydrure d'aluminium-lithium.

*Mode opératoire :* Dans un tricol muni d'un agitateur, d'un reflux et d'une ampoule à brome, 2,5 g de $LiAlH_4$ sont portés à reflux pendant 2 heures dans 75 $cm^3$ d'éther anhydre. On refroidit au bain glacé et on introduit goutte à goutte 21,5 g d'acéthylthiophène. Après 2 heures de reflux, on détruit l'excès éventuel de $LiAlH_4$ par de l'éther saturé d'eau, puis on introduit, goutte à goutte, en continuant d'agiter, 80 ml d'acide chlorhydrique 4 N. La solution éthérée est décantée, lavée à l'eau, puis avec une solution à 5 % de $Na_2CO_3$. On sèche sur $MgSO_4$ anhydre, on distille l'éther puis le produit cherché qui bout à 75° C sous 6 mm de mercure. En refroidissant le distillat, on obtient des cristaux blancs qui fondent à 21° C. Analyse :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Calc. | % : | C 56,25 | H 6,25 |
| Tr. | % : | C 56,05 | H 6,14 |

Le rendement de cette préparation a été de 57 % par rapport à l'acétylthiophène.

Nous avons, en outre, constaté qu'une oxydation de cet alcool par le bichromate de sodium en milieu acétique régénère l'acétyl thiophène caractérisé par sa dinitro-2,4 phénylhydrazone (tf = 264° C).

I. 4 - *PRÉPARATION DU DIαTHIENYL-1,3 OXO-1 PROPENE-2* [41]

*Principe :* Réaction d'aldolisation entre l'acétyl-2 thiophène et le thiophène-2 carboxaldéhyde dans l'éthanol anhydre en présence d'éthylate de sodium.

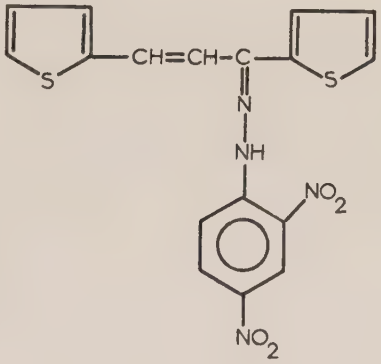
*Mode opératoire :* Dans un tricol équipé d'un agitateur, d'un reflux et d'une ampoule à brome, on introduit 50 ml d'éthanol absolu et 0,5 à 0,7 g de sodium. Après formation de l'éthylate à froid (bain glacé), on introduit 20 g de thiophène-2 carboxaldéhyde dissous dans 50 ml d'éthanol anhydre, puis, goutte à goutte, 25 g d'acéthyl thiophène dissous dans 50 ml d'éthanol anhydre. La solution se colore et des cristaux apparaissent progressivement. Le solide obtenu avec un rendement de 50 % est recristallisé dans l'acide acétique. Les cristaux jaune clair fondent à 99° C. Analyse :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Calc. | % : | C 60,00 | H 3,63 |
| Tr. | % : | C 60,01 | H 3,65 |

La dinitro2,4 phénylhydrazone formée de cristaux rouges fond à 224° C. Son analyse :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Calc. | % : | C | 51,00 | H | 3,50 | N | 14,00 |
| Tr. | % : | C | 50,70 | H | 3,77 | N | 13,68 |

correspondant à la formule

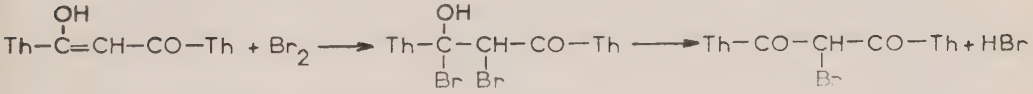


*CHAPITRE II*

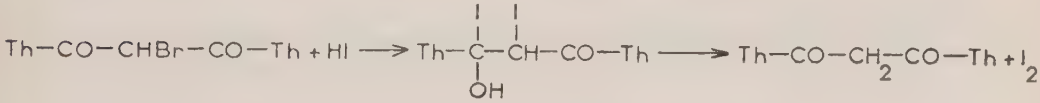
## DOSAGE DE LA FORME ENOL DANS UNE SOLUTION DE DTM A 30 % THF

II. 1 - *PRINCIPE*

— Addition de brome sur la double liaison :



— Action simultanée du phénol qui fixe le brome en excès et de KI acide qui réagit sur l'énol bromé :



— Dosage par le thiosulfate de sodium de l'iode libérée.

Soit v ($cm^3$) le volume de thiosulfate de normalité N nécessaire pour doser l'iode libérée à partir d'une masse m (g) de (dithénoyl-2) méthane (M = 236). On a

$$\% \text{ énol} = \frac{11{,}8\ vN}{m}$$

II. 2 - La méthode envisagée risque d'être entachée d'erreur surtout à cause de l'évolution possible de l'équilibre céto-énolique au cours du contact brome-dicétone. Cest pourquoi, comme Reid et Calvin, nous avons envisagé des temps de contact croissants (5, 10, 15, 20 s) et extrapolé les courbes obtenues (% énol = f (temps de contact) jusqu'à

t = O, après correction sur un essai à blanc. Le mode opératoire utilisé a été le suivant (fig. 49)

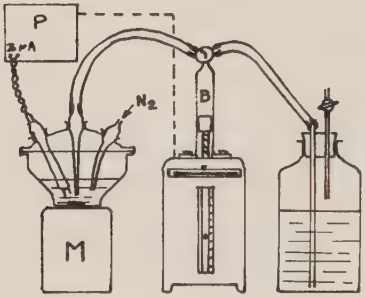



Figure 49.

— dans un récipient de dosage, placé sur agitateur magnétique, et muni d'un couvercle à 5 tubulures rodées :

— arrivée et sortie d'azote

— électrode double de platine reliée à un potentiographe Metrohm muni d'une source de courant constant i = 3 µA.

— Pointe de burette reliée à une burette à moteur de 10 $cm^3$ couplée au mouvement du papier enregistreur.

— Introduire la solution de (dithénoyl-2) méthane en milieu tampon de pH mesuré à 30 % THF.

— Après désoxygénation, ajouter brusquement un excès de brome en solution dans le THF.

— Au bout du temps de contact choisi, introduire du phénol en solution dans le THF, en quantité suffisante pour fixer tout le brome excédentaire.

— Acidifier, ajouter KI en solution aqueuse.

— Doser l'iode libérée par $S_2O_3^{2-}$ par potentiométrie à courant constant.

— Faire un essai à blanc destiné à corriger éventuellement le volume v de thiosulfate.

— Tracer la courbe % énol = f (temps de contact) et extrapoler jusqu'à t = O.

## *CHAPITRE III*

## ELECTROCHIMIE

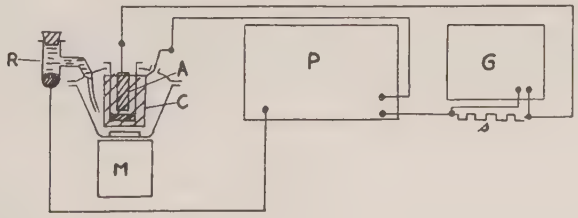
### III. 1 - *COULOMÉTRIE*

Pour la mesure du nombre d'électrons mis en jeu par la réduction électrochimique du (dithénoyl-2) méthane, nous avons enregistré la courbe de variations du courant d'électrolyse en fonction du temps. L'utilisation d'une cathode de mercure agitée se traduit par une courbe i = f(t) irrégulière, à cause du mouvement de la surface de la cathode ; aussi avons nous préféré utiliser une cathode de platine amalgamée.

#### III. 1 - 1) *Cathode de platine amalgamée*

Réalisée à partir d'une électrode cylindrique en toile de platine iridée (diamètre 35 mm, hauteur 55 mm). Cette électrode préalablement nettoyée très soigneusement, est utilisée comme cathode avec une anode de platine, dans un électrolyte aqueux contenant pour un litre : 16 g de nitrate mercurique et 5 $cm^3$ d'acide nitrique fumant. On électrolyse sous 2 à 3 volts, du mercure se dépose uniformément sur le platine. L'électrode amalgamée est rincée et séchée.

#### III. 1 - 2) *Mesure*




P = Potentiostat Tacussel ASA 4. C
G = Graphispot Sefram GRVAT
M = agitateur magnétique
s = résistance étalon (0,1 Ω )

La cellule d'électrolyse est un ensemble avec ajutages rodés qui comprend, outre la cathode C, une contre-électrode de platine A dans un compartiment central, séparé de la cathode par un verre fritté. L'électrode de référence R est une électrode au calomel saturée de grande surface.

Un courant d'azote purifié par passage sur cuivre réduit à 300° et saturé de vapeurs de solvant circule sans interruption.

Une électrode de verre à rodage permet de suivre l'évolution du pH au cours de l'opération.

Une électrolyse préalable de la solution qui contient 30 % THF, $NaClO_4$ M, tampon 0,1 M nous permet d'éliminer les impuretés réductibles au potentiel choisi d'après les courbes i = f(E). Le courant résiduel est très faible. Une masse connue de (dithénoyl-2) méthane est ensuite introduite, en solution dans du THF fraîchement distillé, de telle sorte que sa concentration soit de l'ordre de $10^{-3}$ M dans la cellule. Le courant d'électrolyse est enregistré par G, on obtient une courbe à allure exponentielle et l'opération est terminée lorsque le courant atteint une valeur égale au courant résiduel du support.

La mesure de la quantité d'électricité consommée est faite par planimétrie de la courbe i = f(t) enregistrée.

### III. 2 - *RÉDUCTIONS - PRÉPARATIONS*

Le montage employé est le même que pour la coulométrie en remplaçant la cathode de platine amalgamée par une nappe de mercure dont la surface est constamment renouvelée par agitation.

Comme nous l'avons signalé dans la 2$^{me}$ partie de ce travail, nous avons réduit des volumes de solution de 250 cm$^3$ contenant environ 1 g de (dithénoyl-2) méthane. Le phénomène le plus gênant a toujours été la coprécipitation avec le produit réduit, de dicétone non transformée.

Une modification de la cellule permettant d'électrolyser des volumes plus faibles de solutions plus concentrées est envisagée pour améliorer le rendement des réductions préparatives en diminuant la durée de l'opération afin de restreindre les possibilités de réactions parasites.

## BIBLIOGRAPHIE


(1) G. CHARLOT et B. TRÉMILLON : *Réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus.* Ed. Gauthier-Villars, 1963, p. 5.
(2) Mesures effectuées au laboratoire de physique de l'I.N.S.C.I.R.
(3) G. CHARLOT et B. TRÉMILLON : *Réactions Chimiques dans les solvants et les sels fondus.* Ed. Gauthier-Villars, 1963, p. 61.
(4) K. H. MEYER, Ann. *380,* 212-220 (1911) ; Ber *46,* 2826 (1912) ; *47,* 826 (1914) et Ber. *53,* 1414 (1920).
(5) J.-C. REID and M. CALVIN : *J. Am. Chem. Soc. 72,* 2948 (1950).
(6) G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING et B. TRÉMILLON : *Réactions électrochimiques.* Ed. Masson, 1959.
(7) B. EISTERT, E. MERKEL et W. REISS, *Ber, 87,* 1913 (1954).
(8) M. LALOI et P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim. 1961,* 1645-1653.
(9) M. LALOI et G. GUILLOT, *Bull. Soc. Chim. 1962,* 1401-1404.
(10) P. MARONI et J.-P. CALMON, *Bull. Soc. Chim. 1964,* 519-524.
(11) H. NORMANT, *Chimie Organique.* Ed. Masson, 1963, p. 285.
(12) J. LECOMTE, *Handbuch der Physik, 26,* 1958, p. 537.
(13) J. LECOMTE, *Handbuch der Physik, 26,* 1958, p. 498.
(14) VAN UITERT et FERNÉLIUS, *J. Am. Chem. Soc. 75,* 2736, 1953.
(15) Cf. paragraphe V.3.1.
(16) C. CAULLET et B. VILLECROZE, *Chimie Analytique.* Vol. *46,* n° 6, juin 1964.
(17) G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING et B. TRÉMILLON. *Réactions électrochimiques.* Ed. Masson, 1959.
(18) Henry F. HOLTZCLAW Jr., Karl W.R. JOHNSON et Frank W. HENGEVELD. *J. Am. Chem. Soc. 74,* 3776 (1952)
(19) Philip J. ELVING et Clarence M. CALLAHAN, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 2077 (1955).
(20) R. PASTERNAK et H.V. HALBAN, *Helv. Chim. Acta. 29.* 190 (1956).
(21) M. CALVON et R.H. BAILES. *J. Am. Chem. Soc. 68,* 949, (1946).
(22) Horner ADKINS et Fred W. COX, *J. Am. Chem. Soc. 60,* 1151, (1938).
(23) R. PASTERNAK, *Helv. Chim. Acta. 31,* 753, (1948).
(24) P. DELAHAY, *New Instrumental methods in electrochemistry.* Interscience 1954, pp. 79, 91, 104.
(25) P. ZUMAN et I.M. KOLTHOFF, *Progress in Polarography.* Interscience p. 583-600.
(26) H.J. GARDNER et L.E. LYONS, *Rews pure and appl. Chem. Austral III,* 134-178 (1953).
(27) J. LECOMTE, *Handbuch der Physik,* 26, p. 337 (1958).
(28) J. LECOMTE, *Handbuch der Physik,* 26, p. 338 (1958).
(29) H.W. THOMPSON and R.B. TEMPLE, *Trans. Far. Soc. 41,* 27-34 (1945).

(30) J. LECOMTE, *Bull. Soc. Chim. France.* 1946, 415-423.
(31) G. WADDINGTON an Al. *J. Am. Chem. Soc. 71,* 805-807 (1949).
(32) A. HIDALGO, *C. R. Acad. Sc.* 239, 253 (1954).
(33) A. HIDALGO, *J. Phys. Radium 16,* 366-372 (1955).
(34) R.C. LORD and F.A. MILLER, *J. Phys. Chem. 10,* 328-341 (1942).
(35) P. BARCHEWITZ et J. GARACH, *C. R. Acad. Sc. 208,* 2071 (1939).
(36) J.M. LEBAS et M.L. JOSIEN, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1957, 251.
(37) J. LECOMTE, *Handbuch der Physik,* Vol. 26.
(38) D. HADZI et N. SHEPPARD, *Proc. Roy. Soc. Lond. Serv. A. 216,* 247-266 (1953).
(39) J. LECOMTE, *Handbuch der Physik,* Vol. 26, page 530.
(40) Richard S. BROCAW, Elmer P. BADIN et Robert N. PEASE, *J. Am. Chem. Soc. 72,* 1793 (1950).
(41) R. PALLAUD et F. DELAVEAU, *Bull. Soc. Chim. Fr. 1955,* 1220.
(42) HARRIS et LEVINE, *J. Am. Chem. Soc. 70,* 3360 (1948).
(43) C. DUVAL et J. LECOMTE, *Revue de Chimie Acad. Rep. Pop. Roumanie VII.* 1, 169, (1962).
(44) L. J. BELLAMY : *Spectra of complex molecules.* Ed. Wiley, New-York, p. 109-110 (1962).
(45) J.E. DUBOIS, *C. R. Acad. Sc. Paris 219,* 359-361 (1944).
(46) C. DUCULOT, *C. R. Acad. Sc. Paris 241,* 1738-1740 ; 1925-1927 (1955).
(47) C. DUVAL, R. FREYMANN et J. LECOMTE, *C. R. Acad. Sc. Paris 231,* 272-274, 1950. *Bull. Soc. Chim. 1952,* 106-113.
(48) L.J. BELLAMY, G.S. SPENCER et J.D.H. STRIKLAND, *J. Chem. Soc. Lond. 1952,* 4653-4656.
(49) D.N. SHIGORIN, *Zhur. Fiz. Khim. 27,* 554-564 (1953).
(50) B. EISTERT et W. REISS, *Chem. Ber. 87,* 92-108 (1954).
(51) J. LECOMTE, *Handbuch der Physik, 26,* p. 693.
(52) H. NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. Chim. Fr. 1960,* 354-359.
(53) T. REICHSTEIN, *Helv. Chem. Acta. 13,* 356-360 (1930).
(54) BLATT. *Organic Syntheses,* Vol. II, p. 8 (1957).
(55) T.L. CAIRNS et B.C. Mc KUSICK, *J. Org. Chem. 15,* 793, (1950).

DEUXIÈME THÈSE

*PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ*

Variations (fréquence et intensité) des bandes d'absorption infrarouges en passant de l'état liquide à l'état gazeux ou de vapeur.

*Vu et approuvé :*

Paris, le 28 mai 1965

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
Marc ZAMANSKY

*Vu et permis d'imprimer :*

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS
Jean ROCHE

Imp. LECERF Rouen